

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 234, Heft 3

19. November 1937

Über das Verhalten von Thiosulfat und die Bildung höherer Polythionsäuren in rauchender Salzsäure

Von J. JANICKIS

Vor einer Reihe von Jahren berichteten GIL und BEATO¹⁾ über die von ihnen gemachte interessante Beobachtung, daß bei Zugabe von einigen Tropfen konzentrierter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zu einigen Kubikzentimetern rauchender Salzsäure nach Abscheiden des auskristallisierten Chlornatriums eine Lösung verbleibt, die sich bei Zimmertemperatur etwa 1 Stunde lang klar hält, beim Verdünnen mit Wasser sich aber Schwefel abscheidet und SO_2 entwickelt. Daraus, sowie auf Grund einiger für die Thioschwefelsäure charakteristischer Niederschlagsreaktionen schlossen die Autoren, daß ihre Lösung freie Thioschwefelsäure enthielt. Zugleich beobachteten sie, daß diese Lösung mit stark ammoniakalischer Silberlösung einen schwarzen Niederschlag gibt, daß sich in ihr also vermutlich auch Pentathionsäure findet.

Dieses merkwürdige Verhalten von Thiosulfat gegenüber starker Salzsäure konnte später von verschiedenen Autoren bestätigt werden²⁾, eine eingehende Untersuchung darüber steht aber — wohl wegen der Schwierigkeiten der Analyse — noch aus.

Das Ziel vorliegender Arbeit war zunächst, über die Natur der klaren, enorm stark sauren Thioschwefelsäurelösungen, welche im folgenden kurz GIL-BEATO'sche Lösungen genannt werden sollen, Klarheit zu verschaffen. Dabei sollte ferner nach neuen Anhaltspunkten für die Deutung des Bildungsmechanismus der in diesen Lösungen zweifellos enthaltenen Polythionsäuren gesucht werden.

I. Herstellung und Haltbarkeit der Gil-Beato'schen Lösungen

Die nach der ursprünglichen Arbeitsweise von GIL und BEATO bereiteten Lösungen scheiden bei Zimmertemperatur bereits nach

¹⁾ J. C. GIL u. J. BEATO, Ber. 56 (1923), 2451.

²⁾ F. FOERSTER u. R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 183; A. KURTENACKER u. A. CERNOTZKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 175 (1928), 231; H. BASSETT u. R. G. DURRANT, Journ. chem. Soc. London 1927, 1401.

etwa 1 Stunde kolloiden Schwefel aus. Wendet man zu ihrer Herstellung mehr Thiosulfat im Verhältnis zur Salzsäuremenge an, so wird ihre Beständigkeit noch geringer. Eine erhebliche Verringerung dieses Verhältnisses schien unerwünscht, da damit die Ermittlung der Zusammensetzung an Genauigkeit einbüßt. Wie aber zu erwarten war, erwiesen sich GIL-BEATO'sche Lösungen als bedeutend haltbarer, wenn man ihre Herstellung bei möglichst tiefer Temperatur vornimmt und sie ebenfalls unterhalb der Zimmertemperatur aufbewahrt.

Bei den meisten der unten beschriebenen Versuche wurde aus diesen Gründen folgendermaßen vorgegangen. Etwa 90 cm^3 Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 wurden in einem 100 cm^3 -Maßkölbchen aus Jenaer Glas in einer Kältemischung auf -20° abgekühlt. Darauf wurden genau 5 cm^3 2 n-Natriumthiosulfatlösung (diese braucht nicht abgekühlt zu werden) schnell unter Umschwenken des Kölbens hineingegossen, mit derselben Salzsäure bis nahe an die Marke aufgefüllt und in Eiswasser gestellt. Nach erfolgtem Temperaturausgleich kann genau bis zur Marke aufgefüllt werden. Die erhaltene Lösung ist dann etwa 0,1 n in bezug auf das angewandte Thiosulfat; ihr Volumen kann mit hinreichender Genauigkeit zu $99,73\text{ cm}^3$ angenommen werden¹⁾. Das ausgeschiedene Chlornatrium setzt sich schnell ab, und die darüberstehende Flüssigkeit bleibt bei 0° über etwa 8 Stunden völlig klar und farblos.

Von größtem Einfluß auf ihre Beständigkeit ist die Konzentration der angewandten Salzsäure. Ist sie geringer als angegeben, so tritt die Schwefelabscheidung bedeutend früher ein. So wurde z. B. eine Lösung, welche sonst auf genau dieselbe Weise, aber aus Salzsäure vom spez. Gewicht 1,16 hergestellt war, bei 0° bereits nach $1\frac{1}{2}$ Stunden trübe.

2. Qualitative Versuche

Die in beschriebener Weise hergestellten Lösungen reduzieren Jod, und zwar in der Regel mehr, als ihrem ursprünglichen Thiosulfatgehalt entspricht. Der Mehrverbrauch an Jod röhrt hauptsächlich von der schwefligen Säure her, welche sich darin durch Abblasen mit einem indifferenten Gas leicht nachweisen läßt.

Wie bereits erwähnt, scheiden die Lösungen beim Verdünnen mit Wasser Schwefel ab. Die Schwefelabscheidung tritt dagegen nicht ein, wenn man die Lösung vorher mit Jod abtitriert hat. Beim Neutralisieren werden aber auch mit Jod abtitrierte Lösungen bereits

¹⁾ Das nahezu quantitativ ausfallende NaCl nimmt $0,27\text{ cm}^3$ ein.

vor der Erreichung des Neutralpunktes trübe durch kolloiden Schwefel. Diese letztere Reaktion, zusammen mit der bereits von GIL und BEATO beobachteten zunehmenden Ag_2S -Fällung durch ammoniakalische Silberlösung spricht für die Anwesenheit von höheren Polythionsäuren, also von solchen mit 6 und mehr Atomen Schwefel im Molekül. Denn Hexathionsäure gibt bekanntlich mit ammoniakalischer Silberlösung, ebenso wie die Pentathionsäure den Ag_2S -Niederschlag¹⁾ und ist Hydroxylionen gegenüber empfindlicher als die letztere²⁾. Es ist daher anzunehmen, daß noch höhere Polythionsäuren dieselben Reaktionen geben und OH' -Ionen gegenüber noch empfindlicher sein werden³⁾.

Von großer Wichtigkeit ist ferner die Tatsache, daß GIL-BEATO-sche Lösungen Methylenblau reduzieren, und zwar sehr rasch, während Indigo nur langsam nach gelbgrün verfärbt wird. Die Reduktion von Methylenblau verläuft derart glatt, daß die Lösungen mit dem Farbstoff direkt titriert werden können. Der Methylenblauverbrauch ist stets erheblich geringer als der Jodverbrauch. Die damit abtitrierten Lösungen scheiden beim Verdünnen mit Wasser ebenso wie die mit Jod abtitrierten, keinen Schwefel ab. Beim Neutralisieren werden sie lange vor der Erreichung des Neutralpunktes wieder intensiv blau, und beim weiteren Neutralisieren tritt in ebenfalls noch saurer Lösung Schwefelabscheidung ein.

Beim Abblasen mit einem indifferenten Gas läßt sich, wenn man es in Lauge auffängt, neben dem erwähnten Schwefeldioxyd in geringer Menge auch der Schwefelwasserstoff nachweisen. Es könnte daher auf den ersten Blick merkwürdig erscheinen, daß mit Jod abtitrierte Ausgangslösungen stets völlig klar sind. Der bei der Oxydation von Schwefelwasserstoff mit Jod entstehende Schwefel fällt bekanntlich kolloid aus. Da nun unsere Lösungen Pentathionsäure bzw. höhere Polythionsäuren enthalten, wird der beim Titrieren in Freiheit zu setzende Schwefel höchstwahrscheinlich von diesen aufgenommen. Denn die direkte Anlagerung des freien Schwefels an die Polythionationen geht in stark saurer Lösung nach Erfahrungen von KURTENACKER und Mitarbeitern sehr glatt vonstatten⁴⁾.

¹⁾ E. WEITZ u. F. ACHTERBERG, Ber. 61 (1928), 399.

²⁾ A. KURTENACKER, A. MUTSCHIN u. F. STASTNY, Z. anorg. u. allg. Chem. 224 (1935), 399.

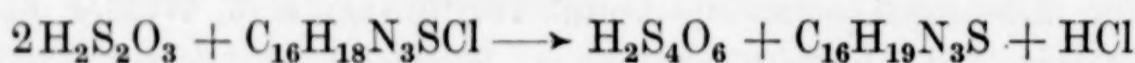
³⁾ Vgl. hierzu A. KURTENACKER u. K. MATEJKA, Z. anorg. u. allg. Chem. 229 (1936), 19.

⁴⁾ A. KURTENACKER u. H. SPIELHACZEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 217 (1934), 328, Fußnote.

Zusammenfassend ist zu diesen qualitativen Beobachtungen zu sagen, daß in GIL-BEATO'scher Lösung höhere Polythionsäuren, schweflige Säure, etwas Schwefelwasserstoff und ein Methylenblau entfärbender Stoff enthalten sind. Ob der letztere die freie Thioschwefelsäure, ein Abkömmling derselben oder Sulfoxylsäure bzw. eine ihr verwandte Verbindung ist, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Der Klärung dieser Frage ist das folgende Kapitel gewidmet.

3. Die Natur des reduzierenden Körpers

Daß frisch angesäuerte Thiosulfatlösungen ein beträchtliches Reduktionsvermögen organischen Farbstoffen gegenüber besitzen, ist zuerst von SPRING¹⁾ beobachtet worden, welcher dieses auf Anwesenheit von hyposchwefliger Säure zurückführte. Dagegen konnten BASSETT und DURRANT²⁾ zeigen, daß mit Mineralsäure versetzte Lösungen von Thiosulfat unter geeigneten Bedingungen genau so viel Methylenblau entfärbten, wie zur Oxydation des ersteren zu Tetrathionat nach der Gleichung



erforderlich ist. Da diese Autoren dabei das Leukomethylenblau isoliert haben, dürfte es kaum einem Zweifel unterliegen, daß das Thiosulfat die Fähigkeit besitzt, in saurer Lösung mit Methylenblau im Sinne obiger Gleichung zu reagieren.

Titriert man eine GIL-BEATO'sche Lösung mit Methylenblau, so wird dabei stets ein starker SO_2 -Geruch wahrnehmbar. Diese Erscheinung führte zunächst zur Vermutung, daß das Schwefeldioxyd im wesentlichen durch Oxydation der darin etwa vorhandenen Sulfoxylsäure oder hyposchwefligen Säure entsteht, zumal das Methylenblau zu Beginn sehr rasch entfärbt wird.

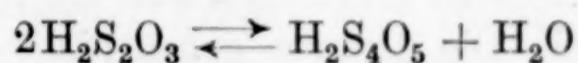
Ein Atom des zweiwertig positiven Schwefels, einerlei ob dieser als Sulfoxylsäure oder als hyposchweflige Säure vorliegt, reduziert zwei Äquivalente Methylenblau und vier Äquivalente Jod. Ist daher in der zu untersuchenden Lösung Schwefel dieser Wertigkeitsstufe in nennenswerter Menge vorhanden, so muß der Jodverbrauch doppelt so groß sein wie der Methylenblauverbrauch oder noch größer, wenn die Lösung außerdem SO_2 bzw. sonstige jodverbrauchende Stoffe enthält. Dieses ist nun bei GIL-BEATO'scher Lösung auch tatsächlich meist der Fall, insbesondere wenn man sie nicht sofort nach der

¹⁾ SPRING, Bull. Acad. Roy. Belg. **1881** (III), 1, 106.

²⁾ H. BASSETT u. R. G. DURRANT, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1435.

Herstellung analysiert. Es erschien daher notwendig, diese Lösungen durch besondere Versuche auf Anwesenheit der genannten, stark reduzierenden Verbindungen zu prüfen. Dieses geschah auf folgende Weise: Wir wissen, daß unsere Lösungen stets schweflige Säure enthalten. Bläst man nun daraus die Hauptmenge derselben mit einem indifferenten Gase ab, so muß sich das Verhältnis des Jodverbrauchs zu dem von Methylenblau zugunsten des letzteren verschieben. Es darf aber nicht kleiner werden als 2:1, wenn der Methylenblau entfärbende Körper ein Abkömmling der Sulfoxylsäure ist. Eine nach oben gegebener Vorschrift hergestellte Lösung verbrauchte dagegen nach einstündigem Abblasen für 10 cm³ 5,73 cm³ n/10-Jod und 3,79 cm³ n/10-Methylenblau. Sie war danach noch völlig klar. Eine andere Probe, welche 1 Stunde und 40 Minuten abgeblasen wurde — sie hatte dabei allerdings bereits eine Spur kolloiden Schwefels abgeschieden — verbrauchte für 10 cm³ 3,70 cm³ n/10-Jod und 3,11 cm³ n/10-Methylenblau. Es ist daher klar, daß von Anwesenheit nennenswerter Mengen Sulfoxylsäure oder hyposchwefliger Säure in GIL-BEATO'scher Lösung keine Rede sein kann, und daß der Methylenblauverbrauch von der Thioschwefelsäure herrühren muß.

BASSETT und DURRANT nehmen nun an, daß die Thioschwefelsäure in mineralsaurer Lösung nach

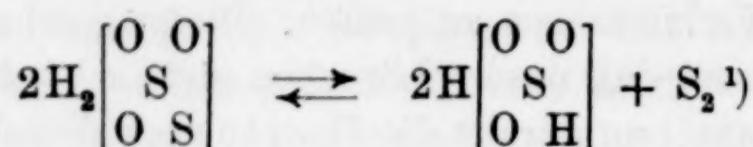


eine hypothetische Anhydrosäure bilde, welche im Gegensatz zur Thioschwefelsäure selbst gegen direkten Schwefelverlust stabil sei, im übrigen insbesondere Oxydationsmitteln gegenüber sich aber ihr ähnlich verhalten soll. Sie schreiben ihr allerdings ein stärkeres Reduktionsvermögen zu und versuchen dadurch, die Entfärbung von Methylenblau und Indigo in angesäuerten Thiosulfatlösungen zu deuten¹⁾.

Die Annahme der Existenz dieser hypothetischen Verbindung suchen die genannten Autoren durch folgende Argumente zu begründen. Zunächst die Beständigkeit gegenüber dem Zerfall in schweflige Säure und freien Schwefel. Da der Schwefel die ausgesprochene Neigung hat, mit vier Atomen oder Atomgruppen koordiniert zu sein, und die zweite Dissoziationskonstante der schwefligen Säure bekanntlich sehr klein ist, ist der direkte Schwefelverlust der Thioschwefelsäure hauptsächlich als Folge der Tatsache aufzufassen,

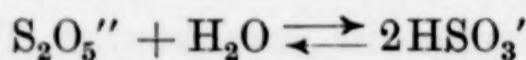
¹⁾ H. BASSETT u. R. G. DURRANT, I. c., S. 1434—1440.

daß ein H-Atom der entstehenden H_2SO_3 die Stellung des abgegebenen S-Atoms einzunehmen vermag:



Dieses würde auch ein Grund für die große Beständigkeit von Alkali-thiosulfat in neutraler und alkalischer Lösung sein, da die Alkali-metallatome, deren Valenzen stets Elektrovalenzen sind, nicht in derselben Weise wie H-Atome koordiniert werden können. Sollte nun statt der zwei Molekülen freier Thioschwefelsäure eine Molekel Pyrothioschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_5$ zerfallen, so würde daraus pyroschweflige Säure entstehen, und die H-Atome würden darin nicht die Möglichkeit besitzen, die Stellung der S-Atome einzunehmen, d. h. an ein Zentralatom koordinativ gebunden zu werden, da die pyroschweflige Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ eine starke Säure sein soll. Deshalb glauben BASSETT und DURRANT, daß die Pyrothioschwefelsäure gegen direkten Schwefelverlust stabil sein müßte.

Gegen diese Überlegung der genannten englischen Fachgenossen habe ich nichts einzuwenden, insofern sie lediglich die Beziehungen der Thioschwefelsäure zur schwefligen Säure betrifft. Was sich darin aber auf die von ihnen angenommene Pyrothioschwefelsäure bezieht, ist auf die Ansicht gegründet, daß die pyroschweflige Säure eine starke Säure sei. Die Autoren geben nicht an, weshalb sie ihr diese Eigenschaft zuschreiben, und diese Auffassung scheint mir schon deshalb irrtümlich zu sein, weil die pyroschweflige Säure höchstwahrscheinlich in freiem Zustande überhaupt nicht existiert. Selbst ihre Salze, die Pyrosulfite, sind in wäßriger Lösung so gut wie vollständig nach



zu Bisulfit hydratisiert²⁾, und neuere Untersuchungen über das Ramanspektrum wäßriger SO_2 -Lösungen haben ergeben, daß die Schwefeldioxydmoleküle sich darin zum größten Teil als solche befinden³⁾. Insofern die dargelegte Überlegung von BASSETT und DURRANT die von ihnen angenommene Pyrothioschwefelsäure und

¹⁾ Dieser Zerfall der Thioschwefelsäure ist nach BASSETT u. DURRANT bimolekular.

²⁾ F. FOERSTER, A. BROSCHE u. CHR. NORBERG-SCHULZ, Z. phys. Chem. 110 (1924), 435.

³⁾ H. GERDING u. W. J. NIJVELD, Nature 137 (1936), 1070.

deren Unfähigkeit unter Schwefelabgabe zu zerfallen betrifft, ist sie hiermit auf einer irrtümlichen Voraussetzung aufgebaut und muß daher abgelehnt werden.

BASSETT und DURRANT denken sich die Entstehung dieser hypothetischen Verbindung durch folgende zwei Reaktionen:



welche dem Vorgang



äquivalent sind. Sollte nun das Anion S_4O_5'' , wie die Autoren es annehmen, der Methylenblau entfärbende Körper sein, so ergibt das Massenwirkungsgesetz für die Entfärbungsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k'[Mb][S_4O_5''] = k[Mb][S_2O_3'']^2[H^{\cdot}]^2.$$

Durch Messungen der Zeit, welche nötig ist, um eine konstante Farbstoffmenge bei wechselnden Konzentrationsbedingungen zu reduzieren, haben nun die Autoren festgestellt, daß die Entfärbungsgeschwindigkeit bei den geringsten der von ihnen benutzten Aziditäten und Thiosulfatkonzentrationen tatsächlich dem Quadrat der gesamten $[S_2O_3'']$ proportional und bei steigender Konzentration sowohl der H^{\cdot} -Ionen als auch des Thiosulfats in Abhängigkeit zwischen dem Quadrat und der ersten Potenz der Thiosulfatkonzentration ist. Dieses scheint den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes und somit ihrer Theorie zu entsprechen, denn sollte praktisch alles Thiosulfat als S_4O_5'' vorliegen, so müßte die Entfärbungsgeschwindigkeit der ersten Potenz der Thiosulfatkonzentration proportional sein, da in diesem Falle $[S_4O_5''] = \frac{1}{2}[S_2O_3'']$ zu setzen wäre. Findet man nun eine Abhängigkeit, die zwischen den beiden Extremen — der ersten Potenz und dem Quadrat liegt, so würde dieses dem Fall entsprechen, daß die Thioschwefelsäure in der Lösung zum Teil als solche, zum Teil als S_4O_5'' vorliegt.

Ferner finden BASSETT und DURRANT, daß in allen Lösungen, welche ärmer an HCl sind als 2,3-normal, die Entfärbungsgeschwindigkeit der gesamten Säurekonzentration proportional ist. Dieses entspricht nach der Forderung des Massenwirkungsgesetzes ebenfalls dem Fall, daß die Thioschwefelsäure darin zum Teil als solche, zum Teil als S_4O_5'' vorliegt. Denn die Geschwindigkeit der Einwirkung von S_4O_5'' auf den Farbstoff soll danach von der $[H^{\cdot}]$ unabhängig, die Einwirkung von S_2O_3'' über S_4O_5'' als Zwischenkörper dagegen

dem Quadrat der Wasserstoffionenkonzentration proportional sein. Daraus schließen die Autoren, daß unter den Bedingungen ihrer Versuche, also auch derjenigen mit geringsten der von ihnen benutzten Aziditäten und $S_2O_3^{2-}$ -Konzentrationen, mindestens die Hälfte des gesamten Thiosulfats als $S_4O_5^{2-}$ vorlag.

Aus der Abhängigkeit der Entfärbungsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration des Thiosulfats ergibt sich aber nach denselben Versuchen von BASSETT und DURRANT, daß bei den geringsten Aziditäten und Thiosulfatkonzentrationen die Thioschwefelsäure praktisch als solche vorlag, was mit dieser Schlußfolgerung der Autoren im Widerspruch steht. Trotzdem sind sie aber der Ansicht, daß ihre Versuchsergebnisse mit den obigen Herleitungen in Übereinstimmung stehen und betrachten diese angebliche Übereinstimmung als Beweis der Existenz der Verbindung $H_2S_4O_5$. Tatsächlich besteht diese Übereinstimmung nur insofern, als man die Abhängigkeit der Entfärbungsgeschwindigkeit von der Azidität bzw. von der Thiosulfatkonzentration jede für sich allein betrachtet. Betrachtet man dagegen beide gleichzeitig, so ergibt sich, wenigstens für die geringsten der von den genannten Autoren benutzten Säure- und Thiosulfatkonzentrationen, der obige Widerspruch.

Dieses dürfte eigentlich genügen, um die Theorie von BASSETT und DURRANT bezüglich der Existenz und der Eigenschaften einer Pyrothioschwefelsäure in angesäuerten Thiosulfatlösungen ablehnen zu müssen. Ihre Unhaltbarkeit kann aber auch noch auf eine ganz andere Weise nachgewiesen werden.

Der Ausdruck, welchen die genannten Autoren für die Geschwindigkeit der Entfärbung von Methylenblau nach dem Massenwirkungsgesetz herleiten, berücksichtigt nämlich einen Faktor nicht, welcher hier zweifellos von ausschlaggebender Bedeutung ist. Dieser ist die ungleiche Oxydationskraft des Farbstoffes unter verschiedenen Aziditätsbedingungen, d. h. sein Oxydationspotential und dessen Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration. Würden daher die Versuchsergebnisse mit der oben gegebenen Herleitung selbst in einwandfreier Übereinstimmung stehen, so würden sie auch dann noch nicht beweisen, daß der Methylenblau entfärbende Körper die von BASSETT und DURRANT angenommene Pyrothioschwefelsäure ist. Denn es genügt nicht, die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Oxydationsreduktionssystem lediglich in Beziehung zur Konzentration oder zu den Entstehungsbedingungen des reduzierenden Körpers

zu bringen, wenn das Oxydationspotential des Oxydans von denselben Versuchsbedingungen merklich beeinflußt wird.

Daß das Oxydationspotential organischer Farbstoffe, namentlich das des Methylenblaus, stark von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt, haben bereits ausgedehnte Untersuchungen von CLARK und Mitarbeitern gezeigt¹⁾. Danach wächst die oxydierende Kraft dieses Farbstoffes mit steigender Azidität der Lösung. KOLTHOFF²⁾ gibt für das Normalpotential von Methylenblau bei $p_H = 0$ 0,532 Volt an, also einen Wert, welcher vom Normalpotential des Jods nicht allzuweit entfernt ist. Es ist also schon aus der Lage der Oxydationspotentiale nur zu erwarten, daß Thiosulfat in stark saurer Lösung von Methylenblau glatt zu Tetrathionat oxydiert werden wird, und Annahmen von Zwischenverbindungen mit größerem Reduktionsvermögen werden hiermit überflüssig. Ich betrachte daher den Körper, welcher in mineralsauren Thiosulfatlösungen und insbesondere in der enorm stark sauren GIL-BEATO'schen Lösung Methylenblau entfärbt, als die freie Thioschwefelsäure.

Es ist bemerkenswert, daß die zuletzt genannte Lösung Indigo nicht entfärbt, sondern lediglich eine Spur davon nach gelbgrün verfärbt. Dieses liegt daran, daß das Oxydationspotential dieses Farbstoffes oder vielmehr das der Indigosulfonsäure, welche im Laboratorium gewöhnlich als „lösliches Indigo“ verwendet wird, bedeutend niedriger liegt als das des Methylenblaus³⁾ und anscheinend auch in sehr stark saurer Lösung nicht positiv genug ist, um Thioschwefelsäure zu Tetrathionsäure zu oxydieren.

Demgegenüber ist die Tatsache auffallend, daß unter anderen Bedingungen angesäuerte Thiosulfatlösungen wohl imstande sind, auch Indigo zu reduzieren. Dies tritt z. B. ein, wenn man einer konzentrierten Thiosulfatlösung von vornherein etwas von der Farbstofflösung zugibt und danach mit etwa 2 n-Salz- oder Schwefelsäure ansäuert⁴⁾. Nach Ansicht von BASSETT und DURRANT ist die Reduktion von Indigo derselben Natur wie die des Methylenblaus. Sie behaupten sogar, man könne Thiosulfat mit beiden Farbstoffen quantitativ zu Tetrathionat titrieren⁵⁾. Im Falle Methylenblau

¹⁾ W. M. CLARK, B. COHEN u. H. D. GIBBS, Public Health Reports **40** (1925), 1131; vgl. auch P. HIRSCH u. R. RÜTER, Z. analyt. Chem. **69** (1926), 193.

²⁾ J. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, I. Band, II. Aufl., S. 87.

³⁾ P. HIRSCH u. R. RÜTER, l. c., S. 230.

⁴⁾ O. v. DEINES, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1929), 14; J. JANICKIS, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 200.

⁵⁾ H. BASSETT u. R. G. DURRANT, l. c., S. 1430.

haben sie dies durch Versuche beweisen können, was aber Indigo betrifft, so findet sich dafür in ihrer Arbeit kein experimenteller Beleg. Im Hinblick darauf, daß das Normaloxydationspotential der Indigomonosulfonsäure bei $p_{\text{H}} = 0$ um 0,28 und das der am leichtesten reduzierbaren Tetrasulfonsäure auch noch um etwa 0,16 Volt negativer liegt als das entsprechende Potential von Methylenblau, scheint es mir nicht möglich, der Thioschwefelsäure die Fähigkeit zuzuschreiben, auch Indigo zu reduzieren. Wäre dies der Fall, so müßte gerade die enorm stark saure GIL-BEATO'sche Lösung diese Eigenschaft besitzen, da die Oxydationspotentiale sämtlicher Indigosulfonsäuren ebenso wie das des Methylenblaues mit steigender H⁺-Konzentration höher werden. Was nun die tatsächliche Entfärbung von Indigo in angesäuerten Thiosulfatlösungen betrifft, so ist hier die reduzierte Farbstoffmenge meiner Erfahrung nach im Verhältnis zum angewandten Thiosulfat nur sehr gering. Ferner scheint diese Reaktion mit der Zersetzung des Thiosulfats verknüpft zu sein, denn die blaue Farbe beginnt erst dann zu verschwinden, wenn die Lösung durch einsetzende Schwefelabscheidung trübe zu werden anfängt. Es dürfte wahrscheinlich sein, daß hierbei Zwischenkörper mit weit stärkerem Reduktionsvermögen, wie etwa Sulfoxylsäure oder hyposchweflige Säure, irgendwie eine Rolle spielen.

4. Quantitative Analyse der Gil-Beato'schen Lösung

Die qualitativen Versuche und die vorstehenden Ausführungen haben ergeben, daß die in Frage stehenden Lösungen freie Thioschwefelsäure, schweflige Säure, höhere Polythionsäuren sowie geringe Mengen Schwefelwasserstoff enthalten. Die größte Schwierigkeit der quantitativen Analyse ist der enorm hohe Gehalt an Chlorwasserstoff, welcher es unmöglich macht, die Analyse ohne weitere Hilfsmittel nach den sonst bewährten Verfahren von KURTENACKER und Mitarbeitern auszuführen. So läßt sich z. B. die Thioschwefelsäure nicht neben der schwefligen Säure und dem Schwefelwasserstoff nach der Formaldehydmethode bestimmen, da ihre Zersetzung in SO₂ und Schwefel bei der hier notwendigen Neutralisation nicht zu vermeiden ist.

Zur Ermittlung des Gehaltes an Thioschwefelsäure wurde daher die im vorstehenden Kapitel beschriebene Reaktion mit Methylenblau herangezogen. Die stark sauren Lösungen wurden unter Luftabschluß direkt mit einer 0,05 n-Farbstofflösung titriert. Der genaue Titer der letzteren wurde mittels einer eingestellten Titantrichlorid-

lösung bestimmt. Da schweflige Säure und Schwefelwasserstoff Methylenblau in stark saurer Lösung praktisch nicht reduzieren¹⁾, liefert diese Titration direkt den Gehalt an Thioschwefelsäure. Bei ihrer Ausführung ist zu beachten, daß die Entfärbung in der Nähe des Endpunktes langsamer wird, so daß man auf bleibende Blaufärbung zu titrieren hat.

Wegen des großen Säuregehaltes der Lösung lassen sich ferner die schweflige Säure und der Schwefelwasserstoff nicht einzeln bestimmen, so daß man sich mit deren Summe, welche sich aus der Differenz des Jod- und des Methylenblauverbrauches ergibt, begnügen mußte. Zur Ermittlung des Jodverbrauches wird eine Probe in überschüssige Jodlösung einfließen gelassen, dann mit Wasser verdünnt²⁾ und mit Thiosulfat zurücktitriert. Da die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff auf die Bestimmung der Polythionsäuren von Einfluß ist, wurden einige Versuche angestellt, seine Menge wenigstens annähernd zu ermitteln. Dazu wurden frisch hergestellte Lösungen mit luftfreiem CO_2 abgeblasen, die Gase in einem mit Natronlauge beschickten Zehnkugelrohr aufgefangen und die Absorptionsflüssigkeit auf ihren Gehalt an Sulfid, Sulfit und Thiosulfat untersucht³⁾. Nach einstündigem Abblasen⁴⁾ von 100 cm³ einer genau nach der auf S. 194 gegebenen Vorschrift hergestellten Lösung konnten in der Vorlage 0,22 mMol H_2S neben 3,45 mMol SO_2 und zu vernachlässigenden Spuren Thiosulfat gefunden werden. Die abgeblasene Lösung war völlig klar und farblos. Durch längeres 1 Stunde und 40 Minuten dauerndes Abblasen konnten aus derselben Menge einer gleichen Lösung — sie war danach allerdings bereits etwas trübe — 0,33 mMol H_2S und 4,37 mMol SO_2 ausgetrieben werden. Man sieht hieraus, daß die Menge Schwefelwasserstoff in GIL-BEATO'scher Lösung im Verhältnis zu der schwefligen Säure ziemlich gering ist.

Die Polythionsäuren wurden nach der Cyanid- und Sulfitmethode von KURTENACKER und GOLDBACH³⁾ bestimmt. Die Sulfitmethode kann allerdings nur nach vorherigem Abtitrieren der Probe mit Jod ausgeführt werden, da sonst beim Neutralisieren sofortige Schwefelabscheidung eintritt, welche selbst nach längerem Stehen mit Sulfit nicht verschwindet. Eine Probe wird also zunächst in

¹⁾ H. BASSETT u. R. G. DURRANT, *I. c.*, S. 1439.

²⁾ Damit die Stärke nicht zu schnell hydrolysiert.

³⁾ A. KURTENACKER u. E. GOLDBACH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **166** (1927), 187.

⁴⁾ Geschwindigkeit des CO_2 -Stromes: 3—4 Blasen in der Sekunde.

einen kleinen Überschuß Jodlösung einfließen gelassen, dann mit Na_2SO_3 -Lösung versetzt und vorsichtig unter Kühlung mit n-Lauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Eine sichtbare Abscheidung von Schwefel darf dabei normalerweise nicht auftreten. Nach 5 Minuten Stehen gibt man Formaldehyd hinzu, säuert mit Essigsäure an und titriert sofort mit Jod. Der Jodverbrauch röhrt dann von dem nach



entstandenen, zuzüglich der Hälfte des ursprünglich vorhandenen Thiosulfates her. Die Cyanidmethode kann ohne weiteres nach der von KURTENACKER und GOLDBACH gegebenen Vorschrift ausgeführt werden. Hierbei muß aber, ebenso wie bei der Sulfitmethode, recht vorsichtig und unter Kühlung neutralisiert werden, da sonst unter Umständen Trübung durch kolloiden Schwefel eintreten kann. Der Zusatz von Cyanid erfolgt am vorteilhaftesten erst dann, wenn die Lösung bereits etwa zur Hälfte neutralisiert ist.

Die Mengen der einzelnen Polythionsäuren können mittels dieser Verfahren natürlich nicht ermittelt werden, so daß man sich mit der Gesamtzahl der Polythionationen und mit deren durchschnittlichem Schwefelgehalt begnügen mußte¹⁾. Die Analysenergebnisse, welche in der Tabelle 1 zusammengestellt sind, sind folgendermaßen berechnet worden: Beträgt der Jodverbrauch für 10 cm^3 der untersuchten Lösung $a \text{ cm}^3$ 0,1 n-Jod, der Methylenblauverbrauch $b \text{ cm}^3$ 0,1 n-Farbstofflösung, der Jodverbrauch nach der Cyanidmethode $c \text{ cm}^3$ und nach der Sulfitmethode $d \text{ cm}^3$ 0,1 n-Jodlösung, so enthalten 100 cm^3 der Lösung

$$\begin{aligned} b & \text{ mMol Thioschwefelsäure,} \\ \frac{a - b}{2} & \text{,, } \text{SO}_2 \text{ und H}_2\text{S,} \\ \frac{c - b}{2} & \text{,, Polythionsäuren,} \end{aligned}$$

und der mittlere Schwefelgehalt der letzteren ist

$$n = \frac{2d - b}{2c - b} + 3 .$$

Wie bereits erwähnt, wird die Bestimmung der Polythionsäuren durch den anwesenden Schwefelwasserstoff beeinflußt. Seine Wirkung besteht bei der benutzten Arbeitsweise hauptsächlich darin, daß er

¹⁾ Vgl. A. KURTENACKER u. A. CZERNOTZKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 179.

Tabelle 1

<i>t</i> ¹⁾	15'	30'	45'	1 h	1 h 30'	2 h	3 h	4 h	5 h 45'	8 h 20' ²⁾	24 h ³⁾
<i>a</i> ⁴⁾	11,76	12,41	12,76	12,90	13,08	13,22	13,25	13,24	13,24	13,19	13,41
<i>b</i>	6,84	6,24	5,90	5,68	5,33	4,65	4,22	3,74	3,74	3,36	2,81
<i>c</i>	4,04	3,67	3,42	3,32	3,08	2,98	2,79	2,67	2,67	2,62	2,51
<i>d</i>	6,06	6,57	6,94	7,05	7,38	7,51	7,80	7,96	8,14	8,30	8,43
<i>n</i>	7,3	9,3	11,5	11,8	14,2	14,1	12,8	11,6	10,8	10,0	9,3
In 100 cm ³ -Lösung	Millimole atom S	Millimole atom S									
Thioschwefel- säure . . .	6,84	13,68	6,24	12,48	5,90	11,80	5,68	11,36	5,33	10,66	5,05
SO ₂ + H ₂ S . . .	2,46	2,46	3,08	3,43	3,61	3,61	3,87	4,08	4,08	4,30	4,51
Polythionsäuren	0,62	4,52	0,55	5,12	0,47	5,41	0,48	5,67	0,42	5,96	0,45
Summe gef. S . Angewandter S .	20,66	20,68	20,64	20,64	20,64	20,49	20,53	20,77	20,74	20,87	21,03
Abweichung . .	+ 2,8%	+ 2,9%	+ 2,9%	+ 2,7%	+ 2,0%	+ 2,0%	+ 2,0%	+ 2,0%	+ 2,0%	+ 3,9%	+ 4,7%
	20,09	20,09	20,09	20,09	20,09	20,09	20,09	20,09	20,09	20,09	20,34

¹⁾ Die Zeit vom Eingießen des Thiosulfats in die Salzsäure an gerechnet.²⁾ Lösung hauchtrübe.³⁾ Lösung trübe.⁴⁾ Die Bedeutung von *a*, *b*, *c*, *d* und *n* vgl. S. 204.

beim Abtitrieren mit Jod oxydiert, und der entstehende Schwefel von den anwesenden Polythionationen unter deren Aufschwefelung aufgenommen wird, so daß man bei der Sulfitmethode wohl etwas zu hohe Werte erhält. Infolgedessen dürften natürlich auch die gefundenen Zahlen für den durchschnittlichen Schwefelgehalt der Polythionsäuren etwas zu hoch sein. Wollte man diesen Fehler vermeiden, so müßte man den Schwefelwasserstoff vor jeder Analyse aus der Lösung entfernen, was hier nur durch Abblasen möglich ist¹⁾. Davon mußte aber aus folgenden Gründen abgesehen werden: Erstens geht beim Abblasen auch der größte Teil des SO₂ mit heraus, zweitens unterliegt die Zusammensetzung der GIL-BEATO'schen Lösung von selbst dauernden Änderungen, weshalb langwierige Operationen damit möglichst zu vermeiden sind, und drittens werden diese Änderungen, wie weiter unten gezeigt werden wird, durch Abblasen und damit verbundenes Austreiben der schwefligen Säure sehr wesentlich beeinflußt. Das Entfernen von H₂S würde daher einen Eingriff in die sich in der Lösung abspielenden Vorgänge bedeuten, und man käme dadurch zu sehr schwer übersehbaren Verhältnissen, geschweige davon, daß dadurch die Analyse langwierig, ihre Auswertung kompliziert, daher auch weniger zuverlässig werden würde.

Es blieb aus diesen Gründen nichts anderes übrig, als die Lösungen so zu analysieren, wie sie waren, und den Fehler in der Bestimmung des durchschnittlichen Schwefelgehaltes der Polythionsäuren mit in Kauf zu nehmen. Daß dieser Fehler nicht groß sein kann, ist schon daraus zu schließen, daß die durch Abblasen festgestellten Mengen Schwefelwasserstoffschwefel nur einige Prozente des gesamten gefundenen Polythionatschwefels ausmachen. Daß er auch tatsächlich nicht bedeutend ist, ersieht man daraus, daß die Summe des in Form von einzelnen Verbindungen gefundenen Schwefels mit der angewandten Schwefelmenge bis auf wenige Prozente, also befriedigend, übereinstimmt (vgl. Tabelle 1), was eine gewisse Gewähr für die Zuverlässigkeit der Methoden und der gewählten Arbeitsweise bietet. Bemerkenswert ist dabei, daß die Abweichungen, wenn sie auch meist kaum die Fehlgrenzen der Analyse derartiger Lösungen überschreiten, überall positiv sind, d. h. stets mehr Schwefel gefunden als angewandt wurde. Dieses dürfte eben zum Teil daran liegen,

¹⁾ Etwaige Verwendung von Schwermetallsalzen zwecks Ausfällung des Schwefelwasserstoffes, würde die Vorgänge in der Lösung beeinflussen. Vgl. F. FOERSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1929), 67.

daß der H_2S -Schwefel zweimal — als solcher sowie im Polythionatschwefel — mitberechnet ist.

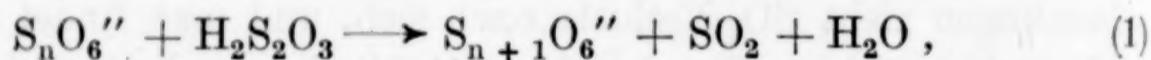
Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar, wenn man die Lösungen stets in derselben Weise und vor allem unter Verwendung derselben Salzsäure herstellt. Schon geringe Änderungen der Konzentration der letzteren können dagegen beträchtliche Abweichungen zur Folge haben. Alle quantitativ untersuchten Lösungen wurden daher aus der gleichen Salzsäure und genau nach der auf S. 194 gegebenen Vorschrift bereitet. Wie die Tabelle ferner zeigt, müssen sämtliche für die Ausführung der Einzelbestimmungen notwendigen Proben zu gleicher Zeit nach der Herstellung entnommen werden, weil die Zusammensetzung der zu untersuchenden Lösung dauernden Änderungen unterworfen ist. Da es kaum möglich ist, aus einer und derselben Lösung 4 Proben gleichzeitig zu entnehmen und zu verarbeiten, kann eine vollständige Analyse nicht an derselben Lösung ausgeführt werden. Dabei ist außerdem zu berücksichtigen, daß man für den Jodverbrauch, wie besondere Versuche zeigten, nur dann gut reproduzierbare Werte erhält, wenn das Kölbchen mit der Lösung erst unmittelbar vor der Probeentnahme hierfür geöffnet wird. Vorheriges Öffnen zwecks Probeentnahme für andere Bestimmungen zieht SO_2 -Verluste nach sich, und man findet den Jodverbrauch zu klein. Es sind hiermit für jede vollständige Analyse mindestens drei gleiche, zu verschiedenen Zeitpunkten hergestellte Ansätze erforderlich. Von diesen wird zweckmäßig der eine für die Ermittlung des Jodverbrauches, ein anderer für die des Methylenblauverbrauches und der dritte für die Bestimmung der Polythionsäuren nach der Cyanid- und Sulfitmethode verwendet. Die Tatsache, daß bei solcher Arbeitsweise die Schwefelbilanzen, wie aus der Tabelle ersichtlich, befriedigend sind, kann als ein Beleg für die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen angesehen werden. Aus diesem Grunde, sowie um Raum zu sparen, glaube ich auf sonstige Belege hierfür verzichten zu können.

5. Die Vorgänge in der Gil-Beato'schen Lösung

Eine in geeigneter Weise hergestellte und bei 0° aufbewahrte GIL-BEATO'sche Lösung bleibt, wie bereits erwähnt, etwa 8 Stunden lang völlig klar und farblos. Bei längerem Stehen wird sie durch den sich abscheidenden kolloiden Schwefel allmählich trübe. Die Analysentabelle zeigt, daß darin aber gerade während jener ersten Periode, in welcher keine äußeren Anzeichen davon wahrzunehmen sind,

ihre Zusammensetzung beträchtliche Änderungen erfährt. Folgende Betrachtungen sollen nun einen Einblick in die sich dabei abspielenden Vorgänge gewähren.

Der Methylenblauverbrauch der Lösung nimmt ständig ab, während der Jodverbrauch anfangs stark zunimmt, um nach etwa 2 Stunden annähernd konstant zu werden. Das röhrt daher, daß der Gehalt an $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ sich dauernd auf Kosten der Thioschwefelsäure vergrößert. Da nun die Menge Schwefelwasserstoff, wie oben ausgeführt, in jedem Falle einen nur geringen Teil dieser Summe ausmacht, kann man wohl, ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen, die Zunahme an beiden praktisch als Zunahme an Schwefeldioxyd allein betrachten. Die Thioschwefelsäure ist also in der GIL-BEATO'schen Lösung einem Vorgang unterworfen, bei welchem SO_2 in Freiheit gesetzt wird, ohne daß sich dabei Schwefel abscheidet. Da gleichzeitig die Menge Polythionatschwefel in ständigem Wachsen begriffen ist, ist es naheliegend zu vermuten, daß der von der Thioschwefelsäure unter sonstigen Bedingungen in Freiheit zu setzende Schwefel von den Polythionsäuren aufgenommen wird, zumal ihr mittlerer Schwefelgehalt zu Beginn ebenfalls wächst. Dieser Vorgang wäre hiermit die bekannte Aufschwefelung der Polythionsäuren



wonach ebensoviel schweflige Säure entstehen muß, wie Thioschwefelsäure verbraucht wird. Tabelle 2 gibt einen Vergleich der Zunahme

Tabelle 2

Zeitabschnitt	Zunahme SO_2	Abnahme $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Zeitabschnitt	Zunahme SO_2	Abnahme $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$
15' — 30'	0,62	0,60	2 ^h — 3 ^h	0,22	0,40
30' — 45'	0,35	0,34	3 ^h — 4 ^h	0,21	0,43
45' — 1 ^h	0,18	0,22	4 ^h — 5 ^h 45'	0,24	0,48
1 ^h — 1 ^h 30'	0,26	0,35	5 ^h 45' — 8 ^h 20'	0,16	0,38
1 ^h 30' — 2 ^h	0,21	0,28			

an SO_2 und der Abnahme an Thioschwefelsäure in den Zeitabschnitten zwischen den einzelnen Analysen. Wie man sieht, stehen die ersten Zahlenpaare in guter Übereinstimmung, während später erheblich mehr Thioschwefelsäure verschwindet, als schweflige Säure gebildet wird. Dies liegt daran, daß Thioschwefelsäure, wie weiter unten dargelegt werden wird, dauernd noch durch einen anderen, Polythionsäuren liefernden Vorgang verbraucht wird. Dieser ist bloß zu Beginn viel langsamer als (1), so daß die ersten Zahlen der Spalte II von

ihm praktisch unbeeinflußt bleiben. Ihre Übereinstimmung mit den entsprechenden Zahlen der letzten Spalte kann daher als Beweis dafür angesehen werden, daß der Vorgang (1) in der GIL-BEATO'schen Lösung tatsächlich stattfindet.

Ein weiterer Beweis hierfür ergibt sich aus folgender Überlegung: Der Vorgang (1) ist umkehrbar¹⁾ und muß sich durch Entfernen eines der entstehenden Produkte, z. B. des SO₂, beschleunigen lassen. Es läßt sich daher erwarten, daß beim Abblasen die Abnahme des Gehaltes an Thioschwefelsäure schneller vor sich gehen wird, als wenn man die Lösung bei derselben Temperatur sich selbst überläßt. Tabelle 3 zeigt den Methylenblauverbrauch von 10 cm³ einer bei 0° abgeblasenen Lösung und den einer gleichen Lösung, welche keinerlei Eingriffen unterworfen war.

Tabelle 3

Alter der Lösung	Abgeblasene Lösung		Ursprüngliche Lösung cm ³ 0,1 n-Mb
	Dauer des Abblasens	cm ³ 0,1 n-Mb	
2 ^h	1 ^h	3,79	5,08
2 ^h 30'	50'	4,15	4,83
3 ^h	1 ^h 40'	3,11	4,62

Der Vergleich der Zahlen der beiden letzten Spalten ergibt, daß das Abblasen tatsächlich das Zurückgehen des Thioschwefelsäuregehaltes erheblich beschleunigt und somit wesentliche Änderungen in der Zusammensetzung der GIL-BEATO'schen Lösung bewirkt. Diese Änderungen hängen auch in der zu erwartenden Weise von der Dauer des Abblasens ab.

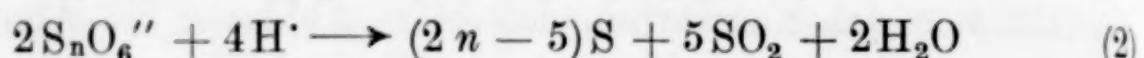
Wenn also die Reaktion (1) in unseren Lösungen eine bedeutende Rolle spielt, so braucht doch die Aufschwefelung der Polythionsäuren sich nicht ausschließlich nach diesem Vorgange zu vollziehen. Es läßt sich nämlich ebenfalls auf Grund der Analysenergebnisse zeigen, daß dies gerade nicht der Fall ist.

Die Polythionsäuren sind in der GIL-BEATO'schen Lösung bereits zu Beginn, d. h. schon im Zeitpunkt der ersten Analyse, reichlich vorhanden. Es ist nun eine auffallende und auf den ersten Blick verwirrende Tatsache, daß ihre molare Konzentration in den ersten 1½ Stunden sinkt, obgleich die Menge des in Form dieser Säuren enthaltenen Schwefels in ständigem Wachsen begriffen ist. Das

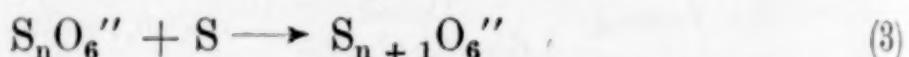
¹⁾ A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 225; F. FOERSTER u. K. CENTNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 45.

letztere röhrt daher, daß der mittlere Schwefelgehalt ihrer Anionen mit großer Geschwindigkeit ansteigt, um in dem Zeitpunkte, wo ihre Molekelzahl das Minimum überschreitet, den außergewöhnlich hohen Wert von etwa 14 zu erreichen.

Im ersten Lebensstadium der GIL-BEATO'schen Lösung müssen also die darin enthaltenen Polythionsäuren einem Zerfall unterworfen sein. Die hierfür in Frage kommende Reaktion¹⁾



liefert schweflige Säure und freien Schwefel. Daß eine Abscheidung des letzteren nicht zu beobachten ist, ist nicht verwunderlich, da neben den zerfallenden noch andere Polythionationen vorhanden sind, welche ihn unter Bildung höher geschwefelter Produkte aufzunehmen vermögen. Während nun die Gesamtzahl der Polythionationen sinkt, wächst ihr durchschnittlicher Schwefelgehalt, und die Menge des Polythionatschwefels müßte, wenn sie nur durch den Vorgang (2) und die daraus folgende Aufschwefelung nach



bestimmt sein würde, unverändert bleiben. Tatsächlich steigt sie aber, und das kommt daher, weil an der Aufschwefelung auch der Vorgang (1) in wesentlichem Maße beteiligt ist.

Man kann aus der Abnahme des Gehaltes der Lösung an Thioschwefelsäure, der Abnahme der Anzahl Polythionationen und der Zunahme ihres mittleren Schwefelgehaltes in den Zeitabschnitten zwischen den einzelnen Analysen die Menge Schwefel berechnen, welche die Vorgänge (1) und (2) zur Aufschwefelung verbleibender Polythionsäuren zur Verfügung stellen, und sie mit der Menge Schwefel vergleichen, die zu ihrer Aufschwefelung bis auf den jedesmal gefundenen Schwefelgehalt notwendig ist.

Zum besseren Verständnis sei ein Beispiel derartiger Rechnung angeführt. In dem Zeitabschnitt zwischen 15 und 30 Minuten nach Herstellung der Lösung ist ihr Thioschwefelsäuregehalt um 0,60 mMol gesunken, die Anzahl mMol Polythionsäuren um 0,07 gesunken, und deren mittlerer Schwefelgehalt von 7,3 auf 9,3, also um 2,0 gestiegen. 30 Minuten nach Herstellung sind in der Lösung 0,55 mMol Polythionsäuren vorhanden, zu ihrer Aufschwefelung bis auf den durchschnittlichen Schwefelgehalt von 9,3 sind hiermit $2 \cdot 0,55 = 1,10$ Milliatome Schwefel nötig. Hierzu standen zur Verfügung: 0,60 Milliatome aus der Thioschwefelsäure nach dem Vorgang (1) und nach dem Vorgang (2)
 $0,035 (2 \cdot 7,3 - 5) = 0,34$ Milliatome,
im ganzen 0,94 Milliatome Schwefel.

¹⁾ A. KURTENACKER, A. MUTSCHIN u. F. STASTNY, Z. anorg. u. allg. Chem. 224 (1935), 413.

Diesen Vergleich zeigt die Tabelle 4. Wenn die Übereinstimmung der Zahlen der Spalten 4 und 5 nicht gerade hervorragend ist, so liegt es daran, daß die Analysenwerte für die Anzahl Millimole Polythionsäuren und für deren mittleren Schwefelgehalt, auf welche sich die ganze Berechnung gründet, keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben können, und daß die darin enthaltenen Fehler sich in den Zahlen der Spalten 3 und 5 vervielfältigt wiederfinden. Mit Rücksicht darauf dürfte die Übereinstimmung als befriedigend anzusehen sein. Was aber die Hauptsache ist, man sieht deutlich, daß die dem Vorgang (1) entstammende Schwefelmenge (Spalte 2) in jedem Falle viel zu gering ist, um den Anstieg des mittleren Schwefelgehaltes der Polythionsäuren durch ihn allein erklären zu können, so daß man eine Aufschwefelung nach (3) als Folge des Zerfalls eines Teiles der Säuren nach (2) annehmen muß.

Tabelle 4

Zeitabschnitt	mMol S zur Aufschwefelung verfügbar			Zur Aufschwefelung nötig
	aus (1)	aus (2)	im ganzen	
15'—30'	0,60	0,34	0,94	1,10
15'—45'	0,94	0,72	1,66	1,97
15'—1 ^h	1,16	0,67	1,83	2,16
15'—1 ^h 30'	1,51	0,96	2,47	2,90
30'—45'	0,34	0,54	0,88	1,03
30'—1 ^h	0,56	0,48	1,04	1,20
30'—1 ^h 30'	0,91	0,88	1,79	2,06
45'—1 ^h 30'	0,57	0,47	1,04	1,13
1 ^h —1 ^h 30'	0,35	0,56	0,91	1,01

Die Wandlungen der Polythionsäuren während der ersten Existenzperiode der GIL-BEATO'schen Lösung können hiermit im wesentlichen durch die Gleichungen (1), (2) und (3) dargestellt werden. Es fragt sich nun, warum die molare Konzentration dieser Säuren nur während dieses ersten Stadiums, d. h. nur etwa 1½ Stunden lang nach Herstellung der Lösung sinkt, um dann ständig langsam anzusteigen.

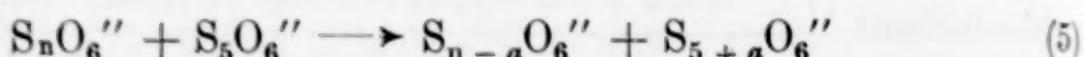
Eine Antwort hierauf ergibt sich aus der Tatsache, daß der durchschnittliche Schwefelgehalt der Polythionationen zu Beginn mit großer Geschwindigkeit steigt. Es ist bekannt, daß die Beständigkeit dieser Säuren in sehr stark saurer Lösung um so größer ist, je reicher sie an Schwefel sind¹⁾. Die von Beginn an vorhandenen Polythionationen werden also zum Teil nach (1) aufgeschwefelt, zum Teil

¹⁾ A. KURTENACKER, A. MUTSCHIN u. F. STASTNY, I. c., S. 419; A. KURTENACKER u. K. MATEJKA, Z. anorg. u. allg. Chem. 229 (1936), 19.

zerfallen sie nach (2), welche Reaktion ebenfalls zur Aufschwefelung der übrigbleibenden Anionen beiträgt. Haben die letzteren nun durch diese beiden Vorgänge einen hohen Schwefelungsgrad erreicht, so werden sie gegenüber dem Zerfall nach (2) beständiger. Daß ihre molare Konzentration nun nicht konstant bleibt, sondern zu wachsen beginnt, kann nur dadurch erklärt werden, daß neben den bereits besprochenen Vorgängen in der GIL-BEATO'schen Lösung eine dauernde langsame Kondensation der Thioschwefelsäure zu Pentathionsäure stattfindet, eine Reaktion, auf deren Mechanismus zunächst noch nicht eingegangen werden soll, deren Ergebnis aber durch die Bruttoformel



wiederzugeben wäre. Die dauernd nachgebildete Pentathionsäure kann nun entweder durch den Vorgang (1) aufgeschwefelt werden oder nach (2) zerfallen oder den bereits vorhandenen hochgeschwefelten Anionen nach



einen Teil ihres Schwefels abnehmen.

Wenn zu Beginn die Anzahl Millimole Polythionsäuren in der Lösung sinkt, so liegt es daran, daß in diesem Stadium ihr Zerfall nach (2) schneller ist als die Nachbildung bzw. Stabilisierung durch Überführung in höher geschwefelte Produkte. Haben sich nun die letzteren genügend angereichert, so tritt die Reaktion (5) in Gang, und die Geschwindigkeit der Aufschwefelung und der damit verbundenen Stabilisierung sich fortwährend neu bildender Polythionationen wird durch Einschaltung dieses Vorganges größer als die Geschwindigkeit ihres Zerfalles nach (2). Zugunsten dieser Auffassung spricht unbedingt die Tatsache, daß mit dem Wachsen der Polythionsäurekonzentration der durchschnittliche Schwefelgehalt ihrer Anionen langsam zurückgeht, während die Menge des in Form dieser Säuren vorhandenen Schwefels die ganze Zeit hindurch zunimmt. Diese letztere erreicht in etwa 8 Stunden nach Herstellung der Lösung, also in dem Zeitpunkte, wo sie sich gerade zu trüben anfängt, gegen 50% des angewandten Schwefels.

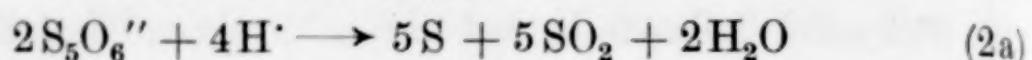
Es ist bemerkenswert, daß von diesem Zeitpunkte an die Menge Polythionatschwefel nur noch wenig anwächst. Dieses ist zweifellos mit der einsetzenden Schwefelabscheidung verbunden, welche auf langsame Zersetzung der hoch geschwefelten Polythionsäuren zurückzuführen ist. Denn Thioschwefelsäure ist selbst nach 24 Stunden

in einer bereits völlig trübe gewordenen Lösung noch in beträchtlicher Menge nachweisbar; die Abnahme des Gehaltes an ihr wird in diesem Stadium gerade langsamer, so daß man die Abscheidung von Schwefel keinesfalls auf ihren direkten Zerfall zurückführen kann. Hierfür sind vielmehr die Vorgänge (2), sowie (3) in der Richtung von rechts nach links verantwortlich zu machen. Wenn der diesen entstammende Schwefel erst so spät sichtbar wird, so liegt es daran, daß bis dahin genügend Pentathionsäure nachgebildet wurde, welche ihn im Augenblick seines Entstehens aufzunehmen vermochte. Hat sich nun im Laufe der Zeit der Gehalt der Lösung an Thioschwefelsäure beträchtlich vermindert, so muß auch die Nachbildung des Schwefelakzeptors — der Pentathionsäure — an Geschwindigkeit einbüßen. Die höheren Polythionsäuren haben sich aber inzwischen angereichert, ihre Zerfallsgeschwindigkeit ist entsprechend größer geworden, und der dabei entstehende elementare Schwefel muß in Freiheit gesetzt werden.

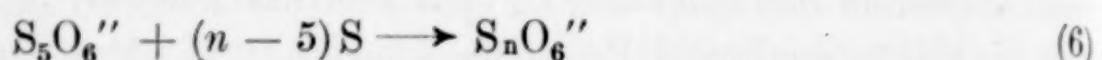
Es hat hiermit den Anschein, daß die Produkte des Vorganges (2), Schwefel und Schwefeldioxyd, die Endprodukte des Zerfalls GIL-BEATO'scher Lösung sind. Dies sind dieselben Stoffe, welche bei der gewöhnlichen Zersetzung der Thioschwefelsäure im wesentlichen entstehen. In unserem Falle werden sie aber nicht direkt, sondern über Polythionsäuren bzw. unter deren Mitwirkung [Vorgang (1)] gebildet.

In Bezug auf die Wandlungen der letzteren kann die gesamte Existenzdauer der GIL-BEATO'schen Lösung in drei Stadien eingeteilt werden. Während des ersten sinkt ihr Gehalt an Polythionationen, deren durchschnittlicher Schwefelgehalt gleichzeitig wächst. Während des zweiten wächst die Polythionationenkonzentration unter Sinken des mittleren Schwefelgehaltes. Das dritte Stadium ist das Zersetzungsstadium und ist durch sichtbare Zersetzung der Polythionsäuren — Ausscheidung von Schwefel — gekennzeichnet. Die Reaktionen, welche sich während sämtlicher dreier Stadien abspielen, sind, wie eben dargelegt, dieselben; die gegebene Einteilung ist lediglich durch die Verschiedenheit der Geschwindigkeitsverhältnisse der einzelnen Vorgänge bedingt. Es handelt sich dabei im Grunde genommen um nichts anderes als um ein Wechselspiel derselben Vorgänge, das sich aus dem Zerfallsbestreben der Polythionationen sowie ihrem Bestreben, in höher geschwefelte Produkte überzugehen, und aus der ständigen Nachbildung frischer Pentathionsäure ergibt. Sofort nach Herstellung der Lösung — Eingießen des Thiosulfats

in die konzentrierte Salzsäure — bildet sich, anscheinend durch eine sehr schnelle Reaktion eine bestimmte Menge Pentathionsäure. Diese hat nun einerseits das Bestreben, nach



zu zerfallen, andererseits aber auch den elementaren Schwefel im Augenblick seines Entstehens nach



aufzunehmen, um sich auf diese Weise in die unter den herrschenden Bedingungen (enorm hohe Azidität) stabileren, hoch geschwefelten Anionen umzuwandeln. Diese Stabilisierung erfolgt daneben nach dem Vorgang (1), indem die Pentathionsäure und die dabei als Zwischenprodukte zweifellos auftretenden Hexa-, Heptathionsäure usw. zu ihrer Aufschwefelung die noch reichlich vorhandene Thioschwefelsäure benutzen. Die ständige Nachbildung von Pentathionsäure nach (4) ist langsam, und deshalb sinkt zu Beginn die Polythionationenkonzentration, während ihr mittlerer Schwefelgehalt außerordentlich schnell ansteigt, so daß die Menge des in Form von Polythionsäuren vorhandenen Schwefels nicht kleiner, sondern dauernd größer wird. Hat sich nun die Aufschwefelung und die damit verbundene Stabilisierung der Polythionsäuren vollzogen, fängt ihre molare Konzentration zu steigen an. Denn einerseits wird dauernd nach (4) Pentathionsäure nachgebildet, andererseits macht sich das Bestreben der inzwischen an Schwefel sehr reich gewordenen Ionen geltend, einen Teil desselben abzugeben. Der Vorgang (4) ist, wie gesagt, langsam; der Zerfall nach (2a) bzw. (2) war schneller als er, so lange die Lösung noch reich an Penta-, Hexa- und anderen verhältnismäßig schwefelarmen Polythionsäuren war. Jetzt aber, nachdem ihr Schwefelgehalt sehr groß geworden ist (vgl. z. B. Analysen nach $1\frac{1}{2}$ und 2 Stunden), tritt allmählich der Vorgang (5) in Erscheinung, und die Aufschwefelung, d. h. Stabilisierung der dauernd nach (4) neu entstehenden Ionen wird schneller als ihr Zerfall.

Auch während dieses zweiten Stadiums ist noch keine Schwefelabscheidung wahrzunehmen. Dies liegt daran, daß für die Aufnahme des Schwefels, welchen die während des ersten Stadiums gebildeten, enorm schwefelreichen Ionen abzugeben suchen, immer noch ein geeigneter Akzeptor — die Pentathionsäure — mit hinreichender Geschwindigkeit nachgebildet wird. Sobald aber der Gehalt der Lösung an Thioschwefelsäure allmählich soweit gesunken ist, daß

diese Nachbildung zu langsam wird, um den gesamten, dem Zerfall entstammenden Schwefel aufnehmen zu können, so muß dieser allmählich sichtbar werden. Der Beginn des letzten Stadiums ist also mit keinem neu hinzukommenden Vorgang verbunden und ist lediglich eine Folge davon, daß ein großer Teil, etwa zwei Drittel des angewandten Thiosulfates, bereits in Polythionsäuren und schweflige Säure verwandelt sind.

Auf diese Weise können die zeitlichen Änderungen der Zusammensetzung GIL-BEATO'scher Lösung durch verhältnismäßig wenige Einzeltvorgänge, welche bereits bekannte Reaktionen der Bildung und des Zerfalls von Polythionsäuren sind, gedeutet werden.

6. Die primäre Polythionsäurebildung

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, sind in unserer Lösung bereits 15 Minuten nach Eingießen der Thiosulfatlösung in die Salzsäure über 20% des angewandten Schwefels in Form von Polythionsäuren enthalten. Es hat daher den Anschein, daß diese gleich bei der Herstellung der Lösung bzw. kurz darauf in einer sehr schnellen Reaktion entstehen.

Der im vorangehenden Kapitel gegebenen Deutung der sich in dieser Lösung vollziehenden Änderungen liegt die Annahme zugrunde, daß die primär gebildete Polythionsäure die Pentathionsäure ist. Diese Annahme ist deshalb naheliegend, weil erstens in der Pentathionsäure der Schwefel, rein formell genommen, dieselbe Oxydationsstufe wie in der Thioschwefelsäure besitzt, und zweitens, weil man die letztere bekanntlich unter Bedingungen, welche von den der Herstellung GIL-BEATO'scher Lösung nicht allzuweit entfernt sind, allerdings unter Anwendung von Katalysatoren wie z. B. arsenige Säure, nahezu quantitativ in Pentathionsäure überführen kann. Abgesehen von diesen Tatsachen läßt es sich auch aus den Zahlen der Tabelle 1 schließen, daß die zuerst entstehende Säure jedenfalls weniger als 7 Atome Schwefel im Molekül enthält. Wenn nämlich der durchschnittliche Schwefelgehalt in der Zeit von 15—45 Minuten nach Eingießen der Thiosulfatlösung in die Salzsäure von 7,3 auf 11,5 steigt, so wird er auch in der Zeit vor der ersten Analyse erst bis auf 7,3 gestiegen sein, zumal dabei bereits in beträchtlicher Menge schweflige Säure gefunden werden konnte, welche mindestens zum Teil dem Vorgang (1), also der Aufschwefelung von Polythionationen, entstammt. Im Hinblick darauf scheint also die obige Annahme durchaus berechtigt zu sein.

Es fragt sich nun, auf welchem Wege ein erheblicher Teil der bei der Herstellung GIL-BEATO'scher Lösung in Freiheit gesetzter Thioschwefelsäure sich derartig schnell zu Pentathionsäure kondensiert. Denn die direkte Kondensation nach der Gleichung (4) erscheint aus reaktionskinetischen Gründen unwahrscheinlich. Einen gewissen Anhaltspunkt für die Deutung dieses Vorganges bietet aber eine Tatsache, von welcher in bisherigen Ausführungen wenig Gebrauch gemacht wurde, und zwar das Auftreten geringer Mengen Schwefelwasserstoff. Es könnte auf den ersten Blick scheinen, daß dieser einer Nebenreaktion zufolge direkt aus der Thioschwefelsäure nach



entstehen könnte, wie dies z. B. der Fall ist, wenn man Thiosulfatlösung in siedende Säure hineintropfen läßt¹⁾. Für unsere Verhältnisse kann aber diese Reaktion nicht in Frage kommen, da Sulfationen in GIL-BEATO'scher Lösung nicht nachzuweisen sind. Es gibt aber noch einen anderen Weg, das Auftreten von Schwefelwasserstoff zu deuten, wodurch es mit der Entstehung der Pentathionsäure in Zusammenhang gebracht werden kann.

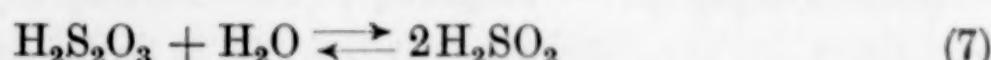
Um aus GIL-BEATO'scher Lösung eine quantitativ bestimmbar Menge Schwefelwasserstoff auszutreiben, muß man sie ziemlich lange abblasen²⁾, was schon den Eindruck erweckt, daß dieses Gas wenigstens zum Teil erst während des Abblasens gebildet wird. Dieser Eindruck wird ferner durch die Tatsache verstärkt, daß das Molverhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ in den abgeblasenen Gasen sich um so mehr zugunsten des ersteren verschiebt, je länger das Abblasen fortgesetzt wird. So ergibt sich z. B. aus den auf S. 203 angegebenen Analysen der vorgelegten Lauge für einstündiges Abblasen das Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ zu 1 : 16 und für die Abblasedauer von 1 Stunde 40 Minuten unter denselben Bedingungen zu 1 : 13. Hieraus ist zu schließen, daß der Schwefelwasserstoff in der GIL-BEATO'schen Lösung sich an einem Gleichgewicht beteiligt, welches durch das Abblasen gestört wird und zur Nachbildung dieses Gases führt.

Zur Erklärung dieser Dinge scheint das Schema geeignet zu sein, welches F. FOERSTER und G. STÜHMER zur Deutung der Entstehung von Arsensulfid bei der Darstellung von Pentathionsäure aus Thiosulfat in Gegenwart arseniger Säure aufgestellt

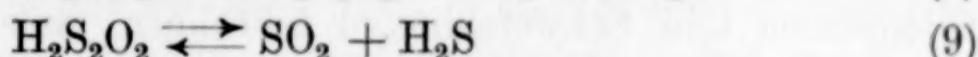
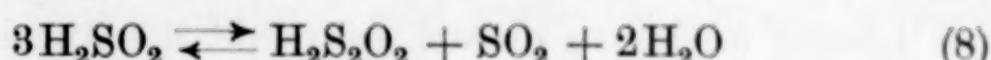
¹⁾ F. FOERSTER u. H. UMBACH, Z. anorg. u. allg. Chem. 217 (1934), 175.

²⁾ I. c., S. 203.

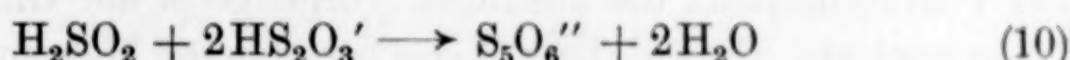
haben¹⁾. Danach muß man sich sowohl den Schwefelwasserstoff als auch die Pentathionsäure über die Sulfoxylsäure hinweg entstanden denken:



welche einerseits nach

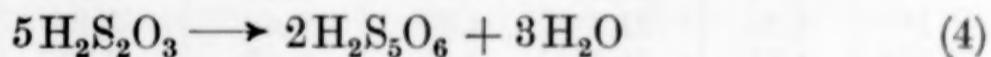


zerfallen und andererseits nach



Pentathionsäure liefern kann. Vom letzteren Vorgang wissen wir bereits, daß er bei hinreichender Thiosulfat- und H⁺-Konzentration eine beträchtliche Geschwindigkeit besitzt²⁾. Diese beiden Bedingungen sind nun in GIL-BEATO'scher Lösung in hohem Maße erfüllt, wodurch es verständlich erscheint, daß die Pentathionsäurebildung in weit stärkerem Ausmaße erfolgt, als der Zerfall der Sulfoxylsäure in Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, welcher Vorgang somit als Nebenreaktion betrachtet werden kann.

Die Richtigkeit dieses Mechanismus kann nun, wie im folgenden gezeigt werden soll, an Hand der Analysenergebnisse wenn nicht gerade bewiesen, so doch wenigstens wahrscheinlich gemacht werden. Der Bruttovorgang, nach welchem Pentathionsäure entsteht, ist in jedem Falle

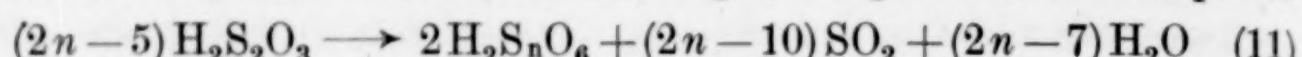


Daraus läßt sich unter Zuhilfenahme der zu höher geschwefelten Polythionationen führenden Vorgänge (1), (2), (3), (5) und (6) die Bruttoformel der Bildung höherer Polythionsäuren aus Thioschwefelsäure allein herleiten. Auf die Wiedergabe der Herleitung glaube ich hier, um Raum zu sparen, verzichten zu können, es sei jedoch erwähnt, daß man zu demselben Ergebnis gelangt, ob man die Aufschwefelung ausschließlich nach (1) oder ausschließlich über den Zerfall eines Teiles der Ionen nach (2) oder auch nach (5) und (6) berechnet. Ist zur Zeit *t* nach Ansetzen der Lösung der durchschnittliche Schwefel-

¹⁾ F. FOERSTER u. G. STÜHMER, Z. anorg. u. allg. Chem. **206** (1932), 22. Das ursprüngliche Schema dieser Autoren ist hier etwas abgeändert worden. Dieses geschah mit Rücksicht darauf, daß das Auftreten des darin vorkommenden Schwefelmonoxyds SO in wäßriger Lösung unwahrscheinlich ist, l. c. P. W. SCHENK, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 177.

²⁾ J. JANICKIS, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 177.

gehalt der Polythionsäuren zu n Atomen Schwefel im Molekül ermittelt worden, so lautet die Bruttogleichung für diesen Zeitpunkt



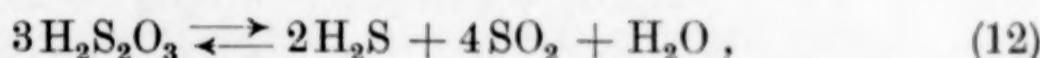
Danach kann man aus dem gefundenen durchschnittlichen Schwefelgehalt (n) zur Zeit t und der Abnahme des Thioschwefelsäuregehaltes der Lösung (a) bis zu diesem Zeitpunkt die Anzahl Millimole Polythionsäuren und Schwefeldioxyd berechnen, welche in der Lösung vorhanden sein müßten, wenn die Bildung und die Aufschwefelung der Pentathionsäure die alleinigen Vorgänge in der GIL-BEATO'schen Lösung wären. Die auf diese Weise berechneten Mengen können dann mit den zur Zeit t gefundenen verglichen werden. Im Sinne der gegebenen Theorie ist hierbei zu erwarten, daß die gefundenen Werte für SO_2 größer und die für die Polythionsäuren etwas kleiner ausfallen werden als die berechneten, da durch die zu Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd führende Nebenreaktion ein Teil der Thioschwefelsäure der Polythionatbildung entzogen werden muß.

Tabelle 5

t	a	n	mMol Polythionsäuren		mMol $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$		
			berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	Differenz
15'	3,20	7,3	0,67	0,62	1,53	2,46	0,93
30'	3,80	9,3	0,56	0,55	2,40	3,08	0,68
45'	4,14	11,5	0,46	0,47	2,99	3,43	0,44
1 ^h	4,36	11,8	0,47	0,48	3,19	3,61	0,42
1 ^h 30'	4,71	14,2	0,40	0,42	3,70	3,87	0,17
2 ^h	4,99	14,1	0,43	0,45	3,91	4,08	0,17
3 ^h	5,39	12,8	0,52	0,56	4,08	4,30	0,22
4 ^h	5,82	11,6	0,64	0,68	4,22	4,51	0,29
5 ^h 45'	6,30	10,8	0,76	0,80	4,41	4,75	0,34
8 ^h 20'	6,68	10,0	0,89	0,94	4,46	4,91	0,45

Der Vergleich (Tabelle 5) zeigt ein Ergebnis, das auf den ersten Blick etwas merkwürdig erscheinen mag. Die Werte für die Anzahl Millimole Polythionsäuren, deren Bestimmung gerade weniger sicher ist, stimmen nämlich mit den berechneten Zahlen verhältnismäßig gut überein, während für die mit weit größerer Sicherheit bestimmbarer Summe $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ durchweg erheblich höhere Werte erhalten als berechnet wurden. Dieses Ergebnis findet aber seine Erklärung darin, daß im Sinne der gegebenen Theorie für die genannte Summe größere Abweichungen erwartet werden müssen als für die Polythionsäuren. Wenn nämlich durch die Nebenreaktion ein Teil der verbrauchten Thioschwefelsäure der Polythionsäurebildung entzogen

wurde, ist der dadurch verursachte Verlust an Polythionationen verhältnismäßig gering, da zur Bildung eines dieser Ionen mehrere¹⁾ Thioschwefelsäuremoleküle erforderlich sind. Dieser Verlust ist dann, falls die Nebenreaktion in einem geringen Umfange erfolgt, analytisch nicht mehr zu erfassen, zumal die Polythionsäurebestimmung, wie oben ausgeführt, keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben kann. Anders ist es mit der Menge $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$: ein der Polythionatbildung entzogenes Molekül Thioschwefelsäure liefert nach der Gleichung



welche sich durch Summieren der Vorgänge (7) bis (9) ergibt, 2 Mol dieser Verbindungen. Ihre Summe läßt sich verhältnismäßig genau ermitteln, so daß auch bei geringem Umfange dieser Reaktion die Abweichungen von den nach (11) berechneten Werten ohne weiteres faßbar sind. Die Größenordnung dieser Abweichungen ist dieselbe, wie sie sich aus der Menge des durch Abblasen ermittelten Schwefelwasserstoffes unter Berücksichtigung der dabei beobachteten Tatsachen²⁾ erwarten läßt. Sie zeigt, daß durch die Nebenreaktion außer dem Schwefelwasserstoff noch ein anderer jodverbrauchender Stoff — das Schwefeldioxyd — gebildet wird, wie es die Vorgänge (8) und (9) auch verlangen.

Der obige Vergleich der nach (11) berechneten Zahlen mit den gefundenen befindet sich also mit den Forderungen der gegebenen Theorie in Übereinstimmung und kann als deren Bestätigung angesehen werden.

7. Ursachen der Beständigkeit der Thioschwefelsäure in Gil-Beato'scher Lösung

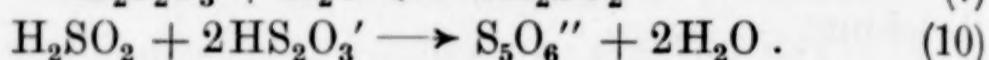
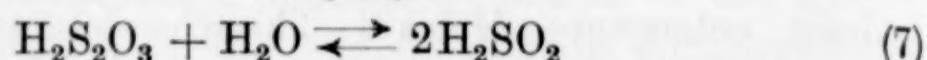
Darunter ist die Frage gemeint, weshalb in dieser Lösung die Thioschwefelsäure nicht wie sonst in freien Schwefel und schweflige Säure zerfällt. Es ist schwierig, eine völlig sichere Antwort darauf zu geben, es soll hier jedoch an Hand einiger Beobachtungen vorliegender Arbeit eine Möglichkeit der Deutung dieser Tatsache besprochen werden.

Zu diesem Zwecke müssen wir zunächst auf eine andere, bisher noch nicht erklärte Tatsache zurückkommen. Nach den analytischen Befunden enthalten unsere Lösungen bereits kurz nach ihrer Herstellung beträchtliche Mengen Polythionsäuren, deren Bildung somit

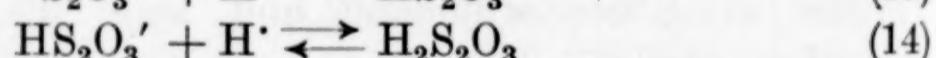
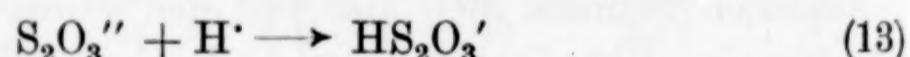
¹⁾ Für ein Pentathionation $2\frac{1}{2}$, für ein Dekathionation aber bereits $7\frac{1}{2}$.

²⁾ I. c., S. 203 u. 216.

sehr schnell vor sich gegangen sein muß. Neben dieser schnellen primären Polythionatbildung wurde aber noch eine ständige langsame Nachbildung dieser Säuren beobachtet. Es ist kaum anzunehmen, daß der Mechanismus der Nachbildung ein anderer ist als der der Entstehung zu Beginn. Wodurch ist nun der spontane Rückgang der Geschwindigkeit derselben Reaktion zu erklären? Die zu Pentathionsäure führenden Einzeltorgänge sind



Da zu Beginn Pentathionsäure sehr schnell gebildet wird, müssen sie anfangs, d. h. während des Eingießens der Thiosulfatlösung in die Salzsäure bzw. gleich darauf, beide große Geschwindigkeiten besitzen. Später muß aber mindestens einer dieser Vorgänge wesentlich langsamer werden. Anzunehmen, daß dies das Gleichgewicht (7) sein könnte, liegt kein Grund vor¹⁾, so daß für die plötzliche Verlangsamung der Pentathionsäurebildung der Vorgang (10) verantwortlich zu machen ist. Seine Geschwindigkeit wird nun hauptsächlich von der jeweiligen Konzentration der Lösung an sauren Thiosulfationen bestimmt sein, da das Massenwirkungsgesetz ihre Abhängigkeit vom Quadrat der letzteren und nur von der ersten Potenz der Sulfoxylsäurekonzentration fordert. Die ersten Vorgänge, welche sich bei der Herstellung GIL-BEATO'scher Lösung abspielen, sind nun



Obgleich die Thioschwefelsäure zu den starken Säuren gezählt wird, dürfte jedoch das Gleichgewicht (14) bei dem enorm hohen Salzsäuregehalt der Lösung als stark rechtsseitig liegend anzunehmen sein. Denn Sauerstoffsäuren sind in wäßriger Lösung, wie Untersuchungen des RAMAN-Effektes an starken Elektrolyten ergeben haben²⁾, nur zum Teil in ihre Ionen gespalten, während die Halogenwasserstoffsäuren selbst in konzentrierten Lösungen vollständig dissoziiert sind. Beim Ansetzen unserer Lösung können aber, da die Thioschwefelsäure über (13) in Freiheit gesetzt wird, etwa in der Nähe der Einlaufstelle vorübergehend saure Thiosulfationen in größerer Konzentration

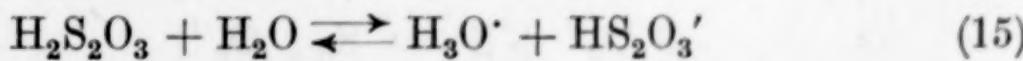
¹⁾ Daß der Nachweis von Sulfoxylsäure mit Indigo hier trotzdem zweifelhaft ist (l. c. S. 201) könnte daran liegen, daß bei der sehr geringen Konzentration der letzteren die Reduktion des Farbstoffes wesentlich langsamer verläuft als der Vorgang (10).

²⁾ I. R. RAO u. C. S. RAO, Nature 137 (1936), 580.

aufreten, was die außerordentlich schnelle Bildung erster Mengen Pentathionsäure nach (10) verursacht. Hat sich dann inzwischen das Gleichgewicht (14) eingestellt, was beim Umschwenken der Lösung zweifellos sehr schnell geschieht, bleibt darin eine nur geringe $\text{HS}_2\text{O}_3'$ -Ionenkonzentration zurück. Da diese im wesentlichen die Geschwindigkeit des an sich schnellen, aber nicht momentanen Vorganges (10) bestimmt, können weitere Pentathionsäuremengen nur langsam entstehen.

Durch die Annahme, daß die Thioschwefelsäure in GIL-BEATO-scher Lösung im wesentlichen in undissoziierter Form vorliegt, kann auch die im Titel dieses Kapitels enthaltene Frage beantwortet werden. Wahrscheinlich besitzen freie Moleküle dieser Säure überhaupt nicht die Fähigkeit, direkt in Schwefel und schweflige Säure zu zerfallen: Dieses tun vielmehr nur ihre sauren Anionen¹⁾, worauf auch z. B. die bekannte Tatsache zurückgeführt werden kann, daß die maximale Geschwindigkeit der Schwefelabscheidung aus angeseuerten Thiosulfatlösungen an ein Optimum der H⁺-Konzentration gebunden ist, welches wohl mit dem Maximum der $\text{HS}_2\text{O}_3'$ -Konzentration zusammenfällt, zumal dieser Vorgang nach Untersuchungen von BASSETT und DURRANT²⁾ bimolekular ist und seine Geschwindigkeit somit von der letzteren in starkem Maße abhängig sein muß.

Auf Grund obiger Annahme wird auch die Tatsache verständlich, daß die GIL-BEATO'sche Lösung beim Verdünnen mit Wasser Schwefel abscheidet und SO₂ entwickelt. Denn erstens wird durch Verdünnen die H⁺-Konzentration der Lösung vermindert, wodurch schon eine Linksverschiebung des Gleichgewichtes (14) erfolgen muß. Zweitens — und das ist hierbei vielleicht das wesentlichste — sind an der Dissoziation von Säuren bekanntlich Wassermoleküle beteiligt, welche dabei die Rolle von Akzeptoren der von den Säuremolekülen abspaltbaren Protonen spielen. Bedenkt man nun, daß der Salzsäuregehalt unserer Lösung so hoch ist, daß darin, wie eine ganz einfache Rechnung ergibt, auf ein Chlorwasserstoffmolekül keine vollen 4 (unassoziierte) Wassermoleküle kommen, ist es durchaus nicht undenkbar, daß die letzteren darin durch die der Salzsäure entstammenden H⁺- und Cl⁻-Ionen bereits derart in Anspruch genommen sind, daß für die Dissoziation der Thioschwefelsäure nach



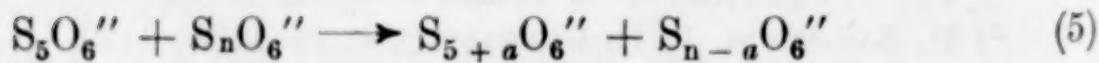
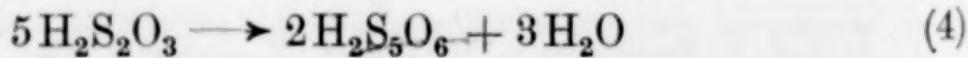
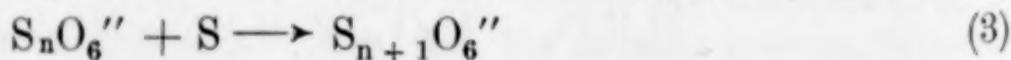
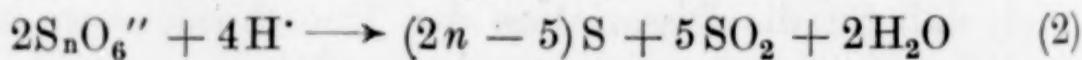
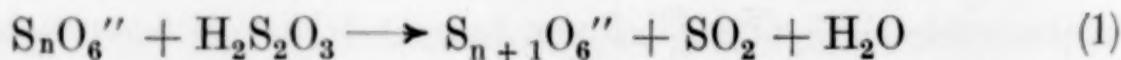
¹⁾ Vgl. F. FOERSTER u. R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 161.

²⁾ H. BASSETT u. R. G. DURRANT, I. c., S. 1425—1429.

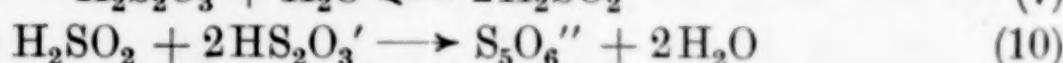
Wassermolekülen in nur verschwindender Menge zur Verfügung stehen. Wird nun Wasser zugesetzt, tritt eine momentane Rechtsverschiebung dieses Gleichgewichtes ein und die sauren Thiosulfationen erscheinen sofort in großer Konzentration, was ihre Zersetzung zur Folge haben muß.

8. Zusammenfassung

1. Die klaren, farblosen Lösungen, welche durch Eingießen von Thiosulfatlösungen in gekühlte rauchende Salzsäure und Absitzenlassen von Chlornatrium erhalten werden (GIL-BEATO'sche Lösungen), enthalten freie Thioschwefelsäure, schweflige Säure, höhere Polythionsäuren und geringe Mengen Schwefelwasserstoff.
2. Die Annahme von BASSETT und DURRANT, daß das starke Reduktionsvermögen der Thioschwefelsäure in mineralsaurer Lösung von der Bildung einer Anhydrosäure $H_2S_4O_5$ herrühre, wird als unbegründet und unnötig erwiesen. Vielmehr besitzt die Thioschwefelsäure selbst die Fähigkeit, in sehr stark saurer Lösung Methylenblau zu entfärbten.
3. Es wird ein Weg zur quantitativen Analyse der GIL-BEATO-schen Lösung ausgearbeitet, wodurch darin die Thioschwefelsäure, die Gesamtmenge der Polythionsäuren, ihr durchschnittlicher Schwefelgehalt und die Summe $SO_2 + H_2S$ bestimmt werden können.
4. Die Zusammensetzung dieser Lösung unterliegt dauernden zeitlichen Änderungen, welche quantitativ verfolgt werden. Sie bestehen im wesentlichen darin, daß Thioschwefelsäure in schweflige Säure und höhere Polythionsäuren verwandelt wird, wobei lange Zeit keine Schwefelabscheidung auftritt. Der mittlere Schwefelgehalt der Polythionsäuren erreicht dabei den ungewöhnlich hohen Wert von etwa 14.
5. An Hand der Analysenergebnisse wird eine Deutung der zeitlichen Änderungen gegeben. Die wichtigsten Reaktionen, welche sie bewirken, sind:

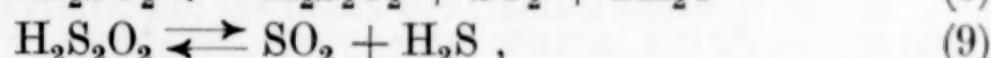


6. Als primär gebildete Polythionsäure wird die Pentathionsäure angesehen, welche nach



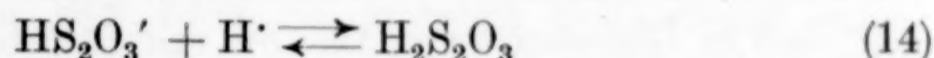
entsteht.

7. Ein Teil der als Zwischenkörper angenommenen Sulfoxylsäure zerfällt nach



was das Auftreten geringer Mengen Schwefelwasserstoff zur Folge hat.

8. Die Beständigkeit der Thioschwefelsäure in GIL-BEATO'scher Lösung gegenüber dem direkten Zerfall in Schwefel und schweflige Säure wird durch die Annahme erklärt, daß das Dissoziationsgleichgewicht



darin stark rechtsseitig liegt, und daß die Thioschwefelsäure in undissoziierter Form nicht die Fähigkeit besitzt, im obigen Sinne zu zerfallen.

Kaunas (Litauen), Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1937.

Die Bestimmung des Bleies in Gegenwart anderer Metalle

Von C. MAHR und HERTHA OHLE

In den meisten Fällen, vor allem bei der Analyse von Legierungen, wird das Blei als Sulfat abgeschieden. Schon häufig wurde jedoch versucht, diese zeitraubende und mit einer Reihe von Fehlermöglichkeiten behaftete¹⁾ Bestimmungsweise durch das einfachere und schnellere Chromatverfahren zu ersetzen²⁾. Aber abgesehen davon, daß auch dieses nicht in allen Fällen anwendbar ist, besteht bei der Analyse der sehr oft zinnhaltigen Bleilegierungen grundsätzlich die Schwierigkeit, daß in Gegenwart von Blei die mit Salpetersäure abgeschiedene Zinnsäure stets bleihaltig ist³⁾, so daß man bei genaueren Analysen gezwungen ist, die rohe Zinnsäure aufzuschließen. Es fehlte also immer noch ein Verfahren, welches die Ausfällung des Bleis auch aus stark saurer oder sogar Königswasser enthaltender Lösung gestattet und das nicht durch die anderen in der Praxis häufig das Blei begleitenden Metalle wie Zinn, Antimon, Wismut, Kupfer, Cadmium usw. gestört wird.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Anwendung von Thioharnstoff $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ in der quantitativen Analyse⁴⁾ gelang es uns, ein Verfahren auszuarbeiten, das diesen Forderungen weitgehend entspricht. Die im folgenden näher beschriebene Arbeitsweise zur Bestimmung des Bleis beruht darauf, daß aus einer sauren, nitrathaltigen Lösung beim Sättigen mit Thioharnstoff nur das Blei als schwerlösliches Thioharnstoffnitrat der Formel $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ausfällt, während fast alle anderen Metalle als lösliche Thioharnstoffkomplexverbindungen oder als Nitrate in Lösung bleiben. Der abfiltrierte und mit thioharnstoffgesättigter Salpetersäure gewaschene Niederschlag wird in heißem Wasser gelöst, worauf in der nunmehr als einziges Metall Blei enthaltenden Lösung dieses

¹⁾ Vgl. z. B. Z. KARAOGLANOV u. B. SAGORTSCHEV, Z. analyt. Chem. 81 (1930), 275; ferner: H. WDOWISZEWSKI, Z. analyt. Chem. 104 (1936), 94.

²⁾ Z. KARAOGLANOV u. M. MICHOV, Z. analyt. Chem. 103 (1935), 113; L. GUZELJ, Z. analyt. Chem. 104 (1936), 107.

³⁾ W. TILK u. R. HÖLTJE, Z. anorg. u. allg. Chem. 218 (1934), 314.

⁴⁾ C. MAHR, Angew. Chem. 50 (1937), 412.

Element rasch und einfach durch Fällung mittels Chromat, Anthranilsäure oder Pikrolonsäure abgeschieden werden kann.

Das Verfahren wurde an Lösungen geprüft, die außer Blei noch die Elemente Ag, Hg, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Co, Ni, Fe, Mn, Al, Cr, Zn und Ba enthielten. In keinem Fall traten dadurch Störungen auf. Besonders deutlich wurden aber die Vorteile des neuen Analysenverfahrens bei der Bleibestimmung in Legierungen. In vier, meist zinnhaltigen Metallproben, deren Bleigehalt von 44,75—1,5% abgestuft war, konnte das Blei rasch und genau durch einmalige Abscheidung als Thioharnstoffnitrat und Ausfällung als Chromat bzw. Anthranilat bestimmt werden. Nach den bisherigen Feststellungen zeigt nur das Thallium ein ähnliches Verhalten wie das Blei. Die Anwendung dieser Reaktion für die Thalliumbestimmung wird zur Zeit ausgearbeitet.

Wenn neben dem Blei auch die anderen Bestandteile einer Legierung bestimmt werden sollen, so sind, falls man nicht überhaupt in anderen Teilen der Lösung spezifische Fällungsverfahren für die betreffende Ionenart anwenden will, die restlichen Elemente durch Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat des Bleiniederschlages abzuscheiden. Nur Kupfer ist dabei nicht vollständig zu erfassen, man kann aber dieses Element unabhängig vom Blei, Zinn usw. in einem anderen Teil der Lösung als Kupfersalz der Reineckesäure¹⁾ bestimmen.

Für die Bleifällung als Thioharnstoffnitrat ist die genaue Arbeitsvorschrift folgendermaßen:

Die genügend Salpetersäure enthaltende Lösung wird soweit verdünnt, daß sie etwa 1—2 n an HNO_3 ist. Das Gesamtvolumen soll nicht allzu groß sein, damit der Verbrauch an Thioharnstoff vermindert wird. Zu der Lösung gibt man das gleiche Volumen einer frisch bereiteten, bei etwa 25—30° gesättigten, einfach normal salpetersauren Thioharnstofflösung (Sulfocarbamid, Schwefelharnstoff „reinst“ von Kahlbaum), oder man sättigt beim Vorliegen größerer Flüssigkeitsmengen die zu analysierende Lösung durch Zugabe von festem Thioharnstoff. Danach kühlt man durch Einstellen in Eis gründlich ab. In kleinen weißen, meist nadelförmigen Kristallen erscheint der aus $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ bestehende Niederschlag²⁾. Andere Fällungen, die bei Anwesenheit von Silber

¹⁾ C. MAHR, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 386.

²⁾ Diese Verbindung ist bereits von A. ROSENHEIM u. V. J. MEYER, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 13, dargestellt und analysiert worden. Die angegebene Formel wurde durch eigene Analysen bestätigt.

oder viel Kupfer beim ersten Zusatz des Thioharnstoffes entstehen können, lösen sich bei höheren Thioharnstoffkonzentrationen glatt wieder auf. Zur abgekühlten Lösung setzt man noch eine kleine Menge festen Thioharnstoffes hinzu und beobachtet, ob nach längerem Stehen in Eis und gelegentlichem Umschwenken noch die derben, groben Körner des zugesetzten Thioharnstoffes sichtbar sind. Andernfalls wiederholt man den Zusatz von Thioharnstoff. Es ist für die quantitative Abscheidung des Bleies wichtig, daß die Lösung an Thioharnstoff vollkommen gesättigt und auf 0° abgekühlt ist. Nach 1/2—1 stündigem Stehen in Eis filtriert man durch ein Filterrohr mit Jenaer Glasfritte und wäscht den Niederschlag mit einer eisgekühlten, etwa 1—2 fach normalen Salpetersäure, die ebenfalls an Thioharnstoff gesättigt ist und bei 0° einen kleinen Bodensatz von Thioharnstoff hat. Nach beendetem Auswaschen saugt man scharf ab, löst nach Wechseln der Vorlage den Niederschlag durch heißes Wasser und wäscht gründlich mit kaltem Wasser nach. Das Filtrat ist nun eine fast neutrale, thioharnstoffhaltige Bleinitratlösung, die zweckmäßig sofort weiterverarbeitet wird.

Zur Bestimmung des Bleies als Chromat versetzt man die Lösung mit 1—2 g Ammoniumacetat, erhitzt zum Sieden und fällt mit heißer Kalumbichromatlösung das Bleichromat aus. Nach längerem Stehen filtriert man dieses durch einen Porzellanfiltertiegel ab, wäscht mit heißem Wasser nach und glüht im elektrischen Ofen bei 550—600° bis zur Konstanz. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von L. GUZELJ¹⁾ konnten wir feststellen, daß das meist vorgeschriebene Trocknen des Bleichromats bei 140° nicht genügt, denn die Bleiwerte liegen in diesem Falle stets etwas über den theoretischen, während die nach dem Glühen des Bleichromats erhaltenen Werte besser damit übereinstimmen. Im übrigen kann man das ausgefällte Bleichromat natürlich auch jodometrisch bestimmen.

Weiterhin wurde versucht, in der thioharnstoffhaltigen Lösung das Blei nach H. FUNK und F. RÖMER²⁾ zu fällen. Die erhaltenen Werte ließen auch diese Bestimmungsart als empfehlenswert erscheinen. Schließlich ist es noch möglich, das Blei aus der Lösung mittels Pikrolonsäure nach F. HECHT, W. REICH-ROHRWIG und H. BRANTNER³⁾ zu fällen.

¹⁾ L. GUZELJ, Z. analyt. Chem. 104 (1936), 107.

²⁾ H. FUNK u. F. RÖMER, Z. analyt. Chem. 101 (1935), 85.

³⁾ F. HECHT, W. REICH-ROHRWIG u. H. BRANTNER, Z. analyt. Chem. 95 (1933), 152.

Zinn- oder antimonhaltige Legierungen werden auf dem Wasserbad in Königswasser gelöst, die etwas eingeengte Lösung wird dann auf 60—100 cm³ verdünnt und mit 5—8 g festem Thioharnstoff versetzt, worauf sich beim Abkühlen der Bleiniederschlag abscheidet. Möglicherweise notwendiger Weinsäurezusatz ist ohne Einfluß auf die Bleibestimmung. Bei Gegenwart von Wismut ist der ausgewaschene Niederschlag schwach gelblich gefärbt, ein bemerkbarer Fehler wird dadurch aber nicht verursacht. Liegen besonders große Wismutmengen vor, so empfiehlt es sich, den Blei-Thioharnstoff-Nitratniederschlag in Wasser zu lösen und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nochmals durch Thioharnstoffzusatz zu fällen.

Eine Reihe typischer Ergebnisse zeigt folgende Übersicht¹⁾:

I. Fällung reiner Bleisalzlösungen mit Thioharnstoff und Salpetersäure, Auflösen und Fällen des Bleies als

a) Chromat

Gegeben in mg Pb	Gefunden in mg Pb	Abweichung in mg	Bemerkungen
50,0	50,1	+ 0,1	
50,0	49,9	- 0,1	
49,99	49,97	- 0,02	
20,20	20,29	+ 0,09	
20,20	20,21	+ 0,01	
20,20	20,26	+ 0,06	
20,20	20,11	- 0,09	
101,00	101,12	+ 0,12	

b) mit Anthranilsäure

10,0	9,93	- 0,07	
49,99	49,95	- 0,04	

c) mit Pikrolonsäure

50,0	50,2	+ 0,2	
50,0	49,8	- 0,2	
50,0	50,2	+ 0,2	

¹⁾ Die Verschiedenheit in der Angabe der Stellen hinter dem Komma bei den angeführten Analysenergebnissen röhrt daher, daß bei den einen eine gewöhnliche Analysenwaage benutzt und Tiegel und Niederschlag in normaler Weise mit Gewichten ausgewogen wurden, während die genaueren Analysen unter Benutzung einer Halbmikrowaage und durch Wägung gegen einen gleichartigen Tiegel als Tara [C. MAHR, Z. analyt. Chem. 109 (1937), 1] durchgeführt wurden.

II. Bestimmungen in Gegenwart anderer Metalle:

Zusatz	Gegeben in mg Pb	Gefunden in mg Pb	Abweichung	Bemerkungen
30 mg Cu	49,99	49,95	- 0,04	
100 mg Cu	49,99	49,94	- 0,05	{ Chromat geglüht
je 35 mg Cu, Hg, Cd	20,20	20,35	+ 0,15	
je 35 mg As, Sb, Sn .	20,20	20,39	+ 0,19	{ Chromat bei 140° getrocknet
je 35 mg Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Al u. Zn .	20,20	20,32	+ 0,12	
35 mg Ba	20,20	20,35	+ 0,15	{ Chromat jodo- metrisch bestimmt

Bleibestimmung in Legierungen:

Legierung 1 enthält: 55,3% Sn; 44,75% Pb.
gefunden: 44,87 Pb.

Legierung 2 enthält: 40,5% Bi; 15,2% Sn; 12,5% Cd;
30,8% Pb.
gefunden: 30,85% Pb.

Legierung 3 enthält: 81,2% Cu; 10,0% Sn; 2,60% Zn; 0,7% Sb; 0,13% Ni;
4,25% Pb.
gefunden: 4,26% Pb.

Legierung 4 enthält: 0,12% Unlös., 58,53% Cu; 39,7% Zn; 0,18% Fe;
1,51% Pb.
gefunden: 1,49% Pb.

Marburg/Lahn, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1937.

Über die Legierungen des Galliums mit Magnesium

Von N. A. Pušin und O. D. Micić

Mit einer Abbildung im Text

Legierungen des Galliums mit Magnesium hat unlängst K. WECKERLE¹⁾ röntgenographisch untersucht. Auf Grund seiner Röntgenogramme kommt K. WECKERLE zum Schluß, daß im System Magnesium-Gallium zumindest vier intermediäre Phasen zu betrachten sind, sowie, daß die Legierungen mit den Konzentrationen von etwa 72, 67 und 50 Atom-% Magnesium ein Bild vollständiger Homogenität ergeben. In dem Gebiet 0—50 Atom-% Magnesium hat K. WECKERLE nur zwei Legierungen untersucht, und zwar diese mit den Konzentrationen 25 und 40 Atom-% Magnesium.

Wir haben das Zustandsdiagramm des Systems Gallium-Magnesium mittels der Methode der thermischen Analyse untersucht. Die Resultate, welche K. WECKERLE bekommen hatte, werden durch unsere Meßergebnisse im Gebiete 0—50 Atom-% Mg vervollständigt und im Gebiete 50—100 Atom-% Mg vollkommen bestätigt.

Das Galliummetall haben wir von den „Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall“ bezogen. Das Schmelzen der Legierungen wurde größtenteils in Reagenzgläsern aus „Supremax“-Glas (Durchmesser 11 mm, Höhe 90 mm) vorgenommen; diese hielten das Erhitzen auf 700° gut aus und zersprangen auch beim Abkühlen nicht, im Gegensatz zu Reagenzgläsern aus anderen Glassorten. Niedrigere Temperaturen wurden mit dem Thermometer, die höheren mit dem Thermoelement gemessen. Um die Legierungen von der Luftoxydation zu schützen, sowie deren Anhaftungen an den Wänden der Reagenzgläser zu verhindern, wurde bei niedrigeren Temperaturen — bis 350° C — flüssiges Paraffin verwendet. Die Wahl eines geeigneten Schutzmittels bei höheren Temperaturen bereitete gewisse Schwierigkeiten: die schützende Schmelze sollte bei der Abkühlung bis zu einer Temperatur von etwa 300° flüssig bleiben, und gleichzeitig durfte diese mit dem geschmolzenen Magnesium nicht reagieren.

¹⁾ K. WECKERLE, Inaug.-Dissert., Freiburg i. Br. 1935.

Wir haben das eutektische Gemenge RbCl-LiCl, welches bei 312° ¹⁾ schmilzt, verwendet. Da LiCl hygroskopisch ist, wurde das Gemenge im Exsikkator über Schwefelsäure aufgehoben.

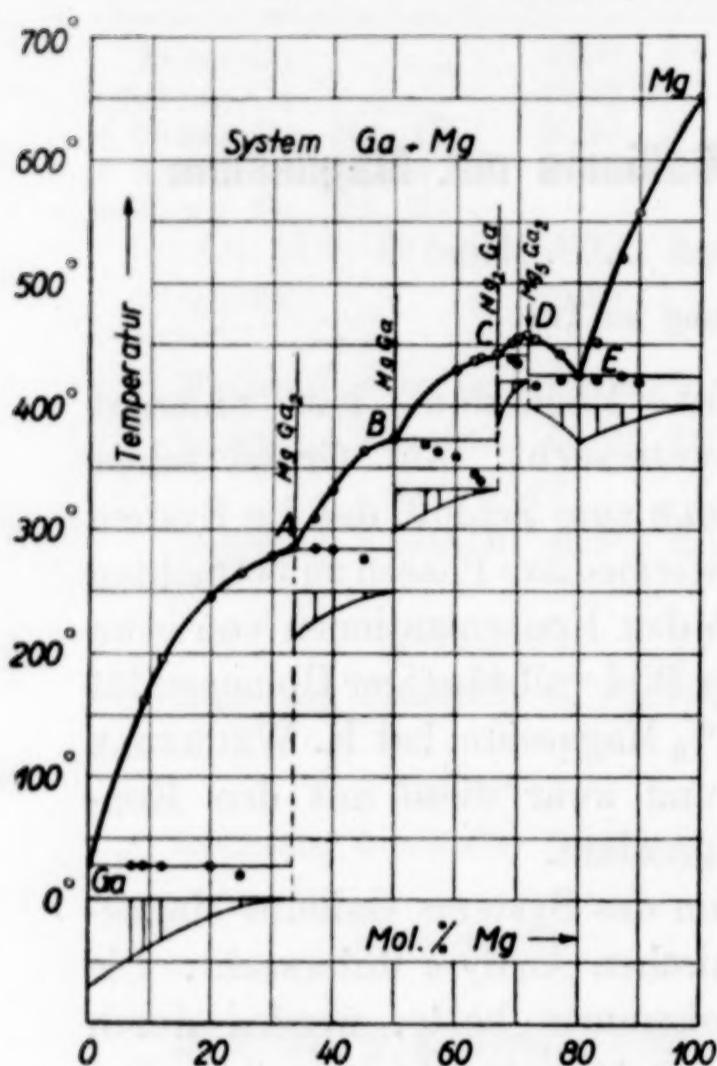


Abb. 1. Zustandsdiagramm der Magnesium-Gallium-Legierungen

diese Legierung die Verbindung der Gallium-Magnesium-Legierungen darstellt. Das ist diejenige Verbindung, deren Existenz in dem Gebiete 0 bis 50% Mg K. WECKERLE auf Grund seiner röntgenographischen Untersuchung angenommen hat.

2. Die Legierungen von 33,3—50 Atom-% Mg

3. Die Legierungen von 50—66,7 Atom-% Mg

Bei 50 Atom-% Mg und 373° ist auf dem Diagramm ein zweiter und bei 66,7 Atom-% Mg und 441° ein dritter Übergangspunkt bemerkbar. Nach den Abkühlungskurven zu urteilen, kristallisieren beide Legierungen: mit 50 und 66,7 Atom-% Mg als homogene Substanzen, in völliger Übereinstimmung mit den röntgenographischen Ergebnissen. Der Legierung mit 50 Atom-% Mg entspricht die maximale Kristallisationsdauer bei der Temperatur des Über-

In der Abb. 1 ist das Zustandsdiagramm dargestellt.

I. Die Legierungen von 0—33,3 Atom-% Mg

Die Löslichkeit des Magnesiums in Gallium ist nur ganz unbedeutend. Reines Gallium kristallisiert bei $29,9^{\circ}$. In der Regel tritt die Kristallisation erst nach einer Unterkühlung der Schmelze ein. Der Legierung, welche 33,3 Atom-% Mg enthält, entspricht ein Übergangspunkt bei 285° . Nach der Abkühlungskurve zu urteilen, kristallisiert diese Legierung vollständig bei 285° . Die Kristallisationsdauer ist bei der Erstarrungstemperatur des Galliums gleich Null und bei der Temperatur des Übergangspunktes (285°) hat sie ihren Höchstwert. Demzufolge stellt

der Zusammensetzung $MgGa_2$ dar.

¹⁾ S. ZEMČUŽNY u. F. RAMBACH, Z. anorg. Chem. 65 (1910), 403.

Mg-Ga

At.-% Mg	Temperatur		Die Dauer der vollständigen Kristallisation in Minuten für 1 g Substanz	At.-% Mg	Temperatur		Die Dauer der vollständigen Kristallisation in Minuten für 1 g Substanz
	der Aus- scheidung der ersten Kristalle	der voll- ständigen Kristalli- sation			der Aus- scheidung der ersten Kristalle	der voll- ständigen Kristalli- sation	
0	29,9	—	7	60	428	358	0,8
7	—	28	4,6	63	436	344	0,4
9	160,5	28	4,0	64	438	340	0,3
12	195	27,5	3,2	66,7	441	441	0 3,6
20	245	27,5	1,3	69	451	438	0,9
25	265	21	0,5	70	455	434	0,6
30	278	—	—	71,4	456	456	0 0
33,3	285	285	0 3,6	73	454	416	0,4
37	309	285	2,2	77,1	442	420	1,5
40	332	283	1,6	80	424	424	2,9
45	364	276	0,6	83	451	420	2,3
50	373	373	3,9 0	87	520	424	1,5
55	—	368	2,1	90	557	418	0,9
57	—	363	1,6	100	650	650	0

Bei den Legierungen von 0–40 Atom-% Mg beginnt die Kristallisation nach einer Unterkühlung und dasselbe gilt für die eutektische Kristallisation von 0–71 Atom-% Mg.

gangspunktes *B* (373°), sowie das Fehlen einer Haltezeit auf der Abkühlungskurve bei der Temperatur des Übergangspunktes *A*. Ebenso entspricht der Legierung mit 66,7 Atom-% Mg die maximale Kristallisationsdauer bei der Temperatur des Übergangspunktes *C* (441°), sowie das Fehlen der Haltezeit auf der Abkühlungskurve bei der Temperatur des Übergangspunktes *B*. Aus oben Erwähntem geht hervor, daß Gallium mit Magnesium noch zwei Verbindungen, und zwar $MgGa$ und Mg_2Ga bildet.

4. Der Ast CDE von 66,7–80 Atom-Mg

Auf diesem Ast bemerkt man ein offenes Maximum bei der Konzentration 71,4 Atom-% Mg. Die Legierung dieser Zusammensetzung kristallisiert als vollkommen homogene Substanz bei der Temperatur von 456° und stellt die Verbindung Mg_5Ga_2 dar. Um die Zusammensetzung von 72 Atom-% Mg herum zeigte auch die röntgenographische Aufnahme bei K. WECKERLE homogene Struktur.

Der Verbindungstyp Mg_5Ga_2 , in welchem auf 5 Atome eines zweiwertigen Metalls 2 Atome eines dreiwertigen kommen, ist kein seltener Fall im Gebiete der Legierungen. Analoge Zusammensetzung

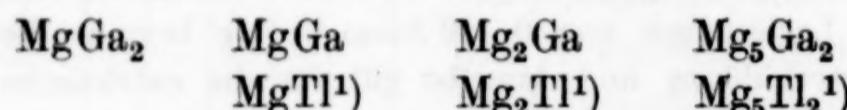
haben auch die Verbindungen $Mg_5Tl_2^1)$, $Hg_5Tl_2^2)$, $Mg_5Au_2^3)$, $Ni_5Sb_2^4)$, $Cu_5Sb_2^5)$, $Ni_5As_2^6)$, $Co_5As_2^7)$, $Cu_5As_2^8)$, wobei den Verbindungen Hg_5Tl_2 , Ni_5Sb_2 , Cu_5Sb_2 und Ni_5As_2 in den Zustandsdiagrammen auch offene Maxima entsprechen.

Der Zusammensetzung von 80 Atom-% Mg und der Temperatur 424° entspricht der eutektische Punkt E zwischen der Verbindung Mg_5Ga_2 und reinem Magnesium.

5. Der Ast E-Mg von 80—100 Atom-% Mg

Ob feste Lösungen des Galliums in Magnesium bestehen, haben wir nicht untersucht. Wenn diese bestehen, so ist deren Konzentration jedenfalls nicht groß, denn in der Legierung mit 10 Atom-% Ga ist die eutektische Kristallisation bei 424° (418°) noch deutlich zu beobachten.

Auf Grund des oben Erwähnten muß man zum Schluß kommen, daß Gallium mit Magnesium vier Verbindungen bildet:



Die Verbindungen haben zum größten Teil Zusammensetzungen, welche denen des Mg und Tl analog sind. Ga und Tl gehören zur selben Familie des Periodischen Systems.

-
- ¹⁾ G. GRUBE u. J. HILLE, Z. Elektrochem. **40** (1934), 101.
 - ²⁾ G. D. ROOS, Z. anorg. u. allg. Chem. **94** (1916), 358.
 - ³⁾ G. URAZOW, Z. anorg. Chem. **64** (1909), 383; G. URAZOW u. R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **67** (1910), 442.
 - ⁴⁾ K. LOSSEW, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 63.
 - ⁵⁾ H. REIMANN, Z. Metallkunde **12** (1920), 321.
 - ⁶⁾ K. FRIEDRICH, Metallurgie **3** (1906), 200; **4** (1907), 207.
 - ⁷⁾ K. FRIEDRICH, Metallurgie **5** (1908), 150.
 - ⁸⁾ K. FRIEDRICH, Metallurgie **2** (1905), 490.

**Beograd, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie,
Technische Fakultät.**

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1937.

Über die Legierungen des Galliums mit Aluminium

Von N. A. PUŠIN und O. D. MICIĆ

Mit einer Abbildung im Text

Die Arbeit mit Herrn V. STAJIĆ¹⁾ führte zu dem Resultat, daß Ga und Al drei Verbindungen: Ga_2Al , GaAl und GaAl_2 , bilden. Herr V. STAJIĆ hatte etwa 70 Abkühlungskurven aufgenommen, welche ihrem Aussehen nach keinen Anlaß zum Zweifel an ihre Zuverlässigkeit gaben.

Inzwischen ist von E. JENCKEL²⁾ bei der Untersuchung desselben Systems zur Feststellung gekommen, daß Ga und Al miteinander keine Verbindungen bilden. Das hat mich (N. PUŠIN) veranlaßt, sobald es mir gelang, eine neue Menge Gallium anzuschaffen, Herrn O. MICIĆ vorzuschlagen, dieses System von neuem zu untersuchen, wobei wir einen Teil der Abkühlungskurven zusammen aufgenommen haben.

Im ganzen wurden 9 Legierungen im Intervall von 100 bis 22 Gew.-% Gallium untersucht. Die Ergebnisse sind in der Abbildung und in der Tabelle dargestellt.

Tabelle

Gew.-%	Al	0	6,4	11,4	14,2	19,1	26,3	36,7	47,4	60,7	77,7	100
	t_1°	29,5	—	—	—	316	282	454	513	567	615	658
	t_2°	—	27	28	29	27,5	18	15	22	18	10	—

¹⁾ N. PUŠIN u. V. STAJIĆ, Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1933), 26; **209** (1932), 329.

²⁾ E. JENCKEL, Z. Metallkunde **26** (1934), 249.

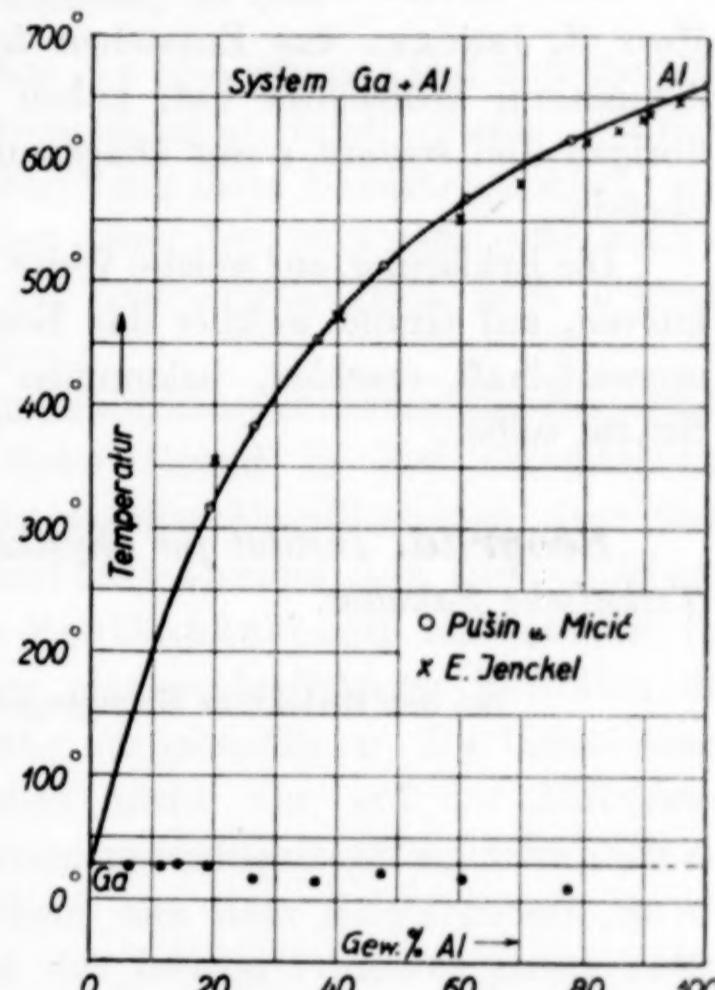


Abb. 1. Zustandsdiagramm der Aluminium-Gallium-Legierungen

Die gewonnenen Resultate bestätigen vollkommen die Resultate E. JENCKELS. Trotz allen Bemühungen ist es uns wie auch Herrn JENCKEL nicht gelungen, auf den Abkühlungskurven die Haltezeiten bei den Temperaturen 280° , 364° , 467° und 447° , welche auf den von Herrn STAJIĆ gewonnenen Kurven so deutlich ausgeprägt waren, festzustellen. Statt dieser Haltezeiten wurde auf allen Kurven im Gebiet von 0—78 Gew.-% Aluminium nur ein der Ausscheidungstemperatur der ersten Kristalle entsprechender Knickpunkt und eine einzige Haltezeit, welche der Kristallisation des Galliums entspricht, beobachtet.

Das Gebiet von 78—100 Gew.-% Aluminium, in welchem Herr E. JENCKEL das Entstehen fester Lösungen des Galliums in Aluminium beobachtet hat, haben wir nicht untersucht. In dem übrigen Teil stimmt unser Diagramm mit dem des Herrn JENCKEL überein.

Die Erklärung, auf welche Weise Herr V. STAJIĆ jene Abkühlungskurven, auf Grund welcher das Bestehen bestimmter Verbindungen unzweifelhaft erschien, bekommen hat, erwarten wir von Herrn STAJIĆ selbst.

**Beograd, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie,
Technische Fakultät.**

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1937.

Über den Einfluß von Übergangszuständen auf die Bildungsgeschwindigkeit des Kobaltspinells aus festen Oxyden

Von J. ARVID HEDVALL und LISA LEFFLER

Mit einer Abbildung im Text

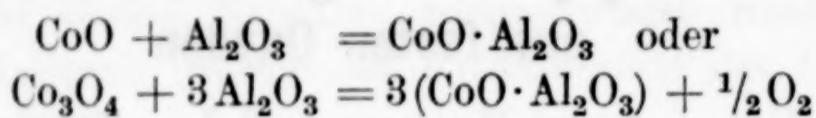
In einer Reihe von Fällen hat der eine von uns und Mitarbeiter¹⁾ nachgewiesen, daß die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe während solcher Vorgänge, die eine Veränderung ihrer Bauart bedeuten, oder überhaupt in Übergangszuständen dieser Art, eine mehr oder weniger stark hervortretende Erhöhung der Reaktionsfähigkeit, auch in bezug auf andere feste Stoffe, aufweisen.

Die beschriebenen Effekte sind natürlich mit solchen Erscheinungen nicht zu verwechseln, die ihren Grund in der verschiedenen Reaktionsfähigkeit verschiedener stabiler Modifikationen einer Substanz haben. Vielmehr sind sie auf die während der Umwandlung oder im topochemischen Fehlbauzustand auftretende Erhöhung der Konzentration der platzwechselfähigen Partikeln der entsprechend aufgelockerten Gitter zurückzuführen. Die Umsetzungsgeschwindigkeit beruht natürlich nicht nur auf der Diffusionsgeschwindigkeit durch die Reaktionsproduktschicht, sondern auch auf dem Nachschub aktiver Partikeln aus dem Kristallinnern an die Grenzfläche. Die Lebhaftigkeit des letzten Prozesses steigt naturgemäß mit der Konzentration der beweglichen Teilchen im Gitter.

Die Technik hat sich in den letzteren Jahren vielfach für die Herstellung verschiedener Produkte direkt aus den festen Komponenten interessiert, weil dadurch unter Umständen bestimmte Vorteile zu gewinnen sind. Hier soll nur erwähnt werden, daß es manch-

¹⁾ J. A. HEDVALL u. J. HEUBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **135** (1924), 67; J. A. HEDVALL u. P. SJÖMAN, Z. Elektrochem. **37** (1931), 130; J. A. HEDVALL u. N. LINDEKRANTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 414; J. A. HEDVALL, A. FLOBERG u. P. PÅLSON, Z. phys. Chem. (A) **169** (1934), 75; J. A. HEDVALL u. G. SCHILLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **221** (1934), 97; J. A. HEDVALL, R. HEDIN u. E. ANDERSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 84; J. A. HEDVALL u. U. ROSÉN, Z. anorg. u. allg. Chem. **229** (1936), 413.

mal wertvoll ist, schwer zu entfernende Schmelzrückstände und dgl. vermeiden zu können. Namentlich die Fabrikation anorganischer Farbstoffe hat sich Erfahrungen dieser Art bedient¹⁾. In besonderer Berücksichtigung solcher Interessen wurde die vorliegende Untersuchung über den Einfluß topochemischer Faktoren der Ausgangsoxyde (CoO , Co_3O_4 , Al_2O_3) auf ihre Reaktionsfähigkeit bei der Bildung des Thénardsblau nach:



ausgeführt.

Das benutzte Al_2O_3 -Präparat wurde aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ durch 4 stündiges Glühen bei 800° hergestellt. Nach HANSEN und BROWNMILLER²⁾ befindet sich ein solches Präparat in einem Übergangszustand unter beginnender Ausbildung des γ - Al_2O_3 -Gitters. Aber erst zwischen etwa 900° und 950° verläuft dieser Übergang einigermaßen schnell, und von etwa 1000° an findet mit merklicher Geschwindigkeit die weitere Umwandlung zum Korundgitter, α - Al_2O_3 , statt. Das Co_3O_4 wurde durch 1-stündiges Glühen von CoCO_3 bei 800° hergestellt, und aus diesem Präparat wurde CoO durch Erhitzen im KCl -Fluß bei 1000° während 1 Stunde und Kühlen in N_2 erzeugt.

Die Versuchsbedingungen gehen aus folgender Zusammenstellung hervor. Die Nummern beziehen sich auf die Nummern entsprechender Kurven in der Abbildung.

1. $\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ in N_2 während 15 Min. bei d. betr. Erhitz.-Temp.
(800° , 4 Stdn.)
2. $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ „ N_2 „ 15 „ „ „ „ „
3. $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ „ O_2 „ 15 „ „ „ „ „
4. $\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ „ N_2 „ 5 „ „ „ „ „
5. $\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ „ N_2 „ 15 „ „ „ „ „

Die Ergebnisse dieser Erhitzungsversuche sind in der folgenden Abbildung kurvenmäßig dargestellt.

Beim Vergleich der einzelnen Kurven der Versuche mit CoO ist zunächst aus der Kurve 1 ersichtlich, daß die Umwandlung zum

¹⁾ Vgl. z. B. I. G. Farben: E. KORINTH u. G. MEDER, D.R.P. 589783; 639939; E. P. 384473; F. P. 778290; E. STORFER, Beckacite-Nachr. (Kunstharzfabrik Wien) 5 (1937), Nr. 8.

²⁾ W. C. HANSEN u. L. T. BROWNMILLER, Am. Journ. Science 15 (1928), 225.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zwischen etwa 900° und 1000° die Umsetzungsintensität stark erhöht. Bei 1000° wird aber das betreffende Gitter sehr schnell ausgebildet, und Al_2O_3 befindet sich während des größten Teiles der Versuchsdauer in stabilem und also nicht besonders aktivem Zustand. Die gefundene Ausbeute beträgt in diesem Temperaturintervall daher nur wenig mehr als diejenige, die man bei normalem Anstieg durch Verlängerung des unteren Kurventeiles (600—900°) nach höheren Temperaturen hin zu erwarten hätte. Einen solchen

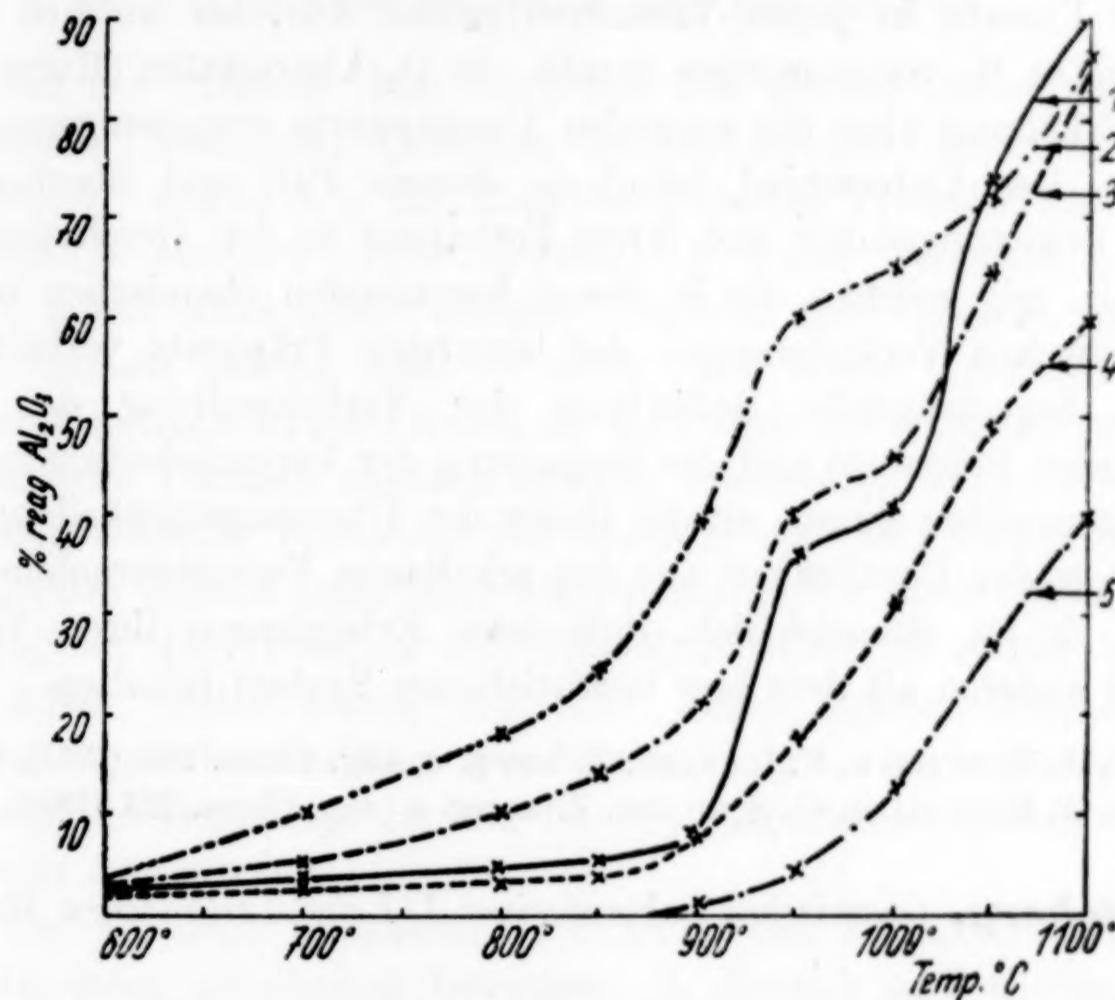


Abb. 1. Einfluß von topochemischen (Alterungs-) und Umwandlungsfaktoren und thermischen Zerfallsprozessen bei der Spinellbildung aus CoO bzw. Co_3O_4 und Al_2O_3

normalen Verlauf besitzt in der Tat annähernd die Kurve 4, die wegen der kurzen Versuchsdauer (5 Minuten) wenigstens keine plötzlichen Veränderungen aufweist. Ihre Werte liegen aber immer noch durchwegs höher als die entsprechenden der Kurve 5, die die Versuche mit dem fertiggebildeten, wenig reaktionsfähigen Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) darstellt, und die daher von keinerlei aktiven Zwischenzuständen beeinflußt ist.

Bei den 15minutigen Erhitzungen der Kurve 1 macht sich von etwa 1000° an die Umwandlung $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch den steilen Verlauf des oberen Kurventeiles stark bemerkbar.

Wenn Co_3O_4 statt CoO zur Anwendung gelangt, ist in Übereinstimmung mit den zusammen mit ILANDER¹⁾ und SCHILLER²⁾ früher beschriebenen Erfahrungen über eine *in statu naszendi* gesteigerte Reaktionsfähigkeit zu erwarten, daß die Umsetzungsausbeuten in dem Temperaturgebiet, in welchem der thermische Zerfall von Co_3O_4 nach: $\text{Co}_3\text{O}_4 = 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ stattfindet, vergrößert werden sollen. Dieser Effekt geht in der Tat auch sehr deutlich aus dem Verlauf der Kurven 2 und 3 hervor. Es ist einleuchtend, daß der Umsatz in jenen Versuchen größer war, bei welchen die Erhitzung in N_2 vorgenommen wurde. In O_2 -Atmosphäre (Kurve 3) ist die Erhöhung über die normalen Umsatzwerte erwartungsgemäß geringer. Der Unterschied hängt in diesem Fall und überhaupt von der Erhitzungsdauer und ihrem Verhältnis zu den Geschwindigkeiten ab, mit welchen die in Frage kommenden chemischen oder topochemischen Veränderungen der benutzten Präparate verlaufen.

Die hervorragende Bedeutung der Vorbehandlung der zu reagierenden Präparate und der Anpassung der Versuchsbedingungen im ebengenannten Sinne an die Dauer der Übergangszustände geht mit sehr großer Deutlichkeit aus den erhaltenen Versuchsergebnissen hervor. Es ist offensichtlich, daß diese Erfahrungen ihren Wert auch bei anderen als dem hier beschriebenen System behalten.

¹⁾ J. A. HEDVALL u. F. ILANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1932), 373.

²⁾ J. A. HEDVALL u. G. SCHILLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **221** (1934), 97.

Göteborg, Chemisches Laboratorium III der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. September 1937.

Lichtelektrische Extinktionsmessungen von alkalischen Phenolphthaleinlösungen

Von SVEN BODFORSS und IDO LEDEN

Bei der Prüfung eines besonders mit Rücksicht auf reaktionskinetische Messungen gebauten lichtelektrischen Extinktionsmeßapparates¹⁾ wurde u. a. die Reaktion zwischen Phenolphthalein und Alkalilauge studiert. Eine Erweiterung dieser Versuche soll hier etwas näher beschrieben werden. Obgleich die Versuche in erster Linie danach zielten, eine — wenn auch etwas umständliche — Apparatkontrolle zu sein, haben sie doch auch ein Allgemeininteresse, da ähnliche Versuche ziemlich spärlich beschrieben sind. (Wir sehen von den schönen Versuchen von HALBAN und Mitarbeitern ab, die mit großen Mitteln ausgeführt worden sind.) Wir hoffen damit einen Beitrag zu dem Problem des Phenolphthaleins geben zu können. An dieser Stelle wollen wir aber keine eigenen theoretischen Erörterungen besprechen; wir begnügen uns, das experimentelle Material auf Grundlage des von THIEL²⁾ aufgestellten Gleichgewichtsschemas mitzuteilen.

Die Versuche umfassen: 1. Prüfung des BEER'schen Gesetzes für die roten alkalischen Lösungen. 2. Kinetik und Gleichgewicht bei der Umsetzung zwischen Phenolphthalein und Natronlauge. 3. Kationen-, Anionen- und Salzeffekt bei dieser Reaktion. 4. Die Einwirkung von Alkohol.

Die Apparatur³⁾ bestand in der Hauptsache aus einer kleinen SCHOTT'schen Hochdruckquecksilberlampe, die durch zwei Lichtwege zwei gleiche Sperrschicht-selenzellen beleuchtete. Diese waren jede für sich über einen Widerstand von 26 Ohm kurzgeschlossen. Sind beide Zellen gleich stark belichtet (was mit Blenden erzielt werden konnte), so ist der Potentialabfall in den beiden Widerständen gleich groß, und ein zwischen diesen eingeschaltetes Galvanometer zeigt keinen Ausschlag. Der eine Widerstand (im Kreise II) ist eine Walzenbrücke. Wenn der Lichtstrahl im Kreise I durch ein lichtabsorbierendes Objekt geschwächt wird, sinkt das Potential zwischen die Endpunkte des festen Widerstandes in

¹⁾ S. BODFORSS, Svensk Kem. Tidskr. **47** (1935), 41.

²⁾ A. THIEL, Z. phys. Chem. **100** (1922), 479.

³⁾ Vgl. auch G. HOLST, Z. phys. Chem. (A) **175** (1935), 103.

diesem Kreis und man muß, um das Galvanometer wieder stromlos zu machen, den Schleifkontakt der Meßbrücke verschieben. Da diese in 1000 Skalenteile geteilt ist, entspricht jeder Skalenteil der Transparens des gemessenen Objektes mal 10^3 . Diese auf der Brücke gemachten Ablesungen sind in einigen Tabellen mit B bezeichnet. Es gilt also die Beziehung ($T = \text{Transparens}$)

$$T = B \cdot 10^{-3}.$$

Als Küvetten wurden bei den meisten Versuchen die aus Duranglas hergestellten Projektionsküvetten von Schott und Genossen verwendet. Sie sind zwar nicht ganz planparallel. Wie unten gezeigt, wurde aber auf optischem Wege durch Vergleich mit parallelen Trögen die mittlere Dicke ermittelt. Die Küvetten waren in einem Behälter mit konstanter Temperatur montiert. Sämtliche Versuche wurden mit monochromatischem Licht, $\lambda = 546$, ausgeführt, das mit Hilfe eines zusammengesetzten SCHOTT'schen Didymglasfilters, später mit einem ähnlichen Filter von C. ZEISS erhalten wurde. In der ersten Beschreibung des Apparates (vgl. BODFORSS, I. c.) wurde beschrieben, wie man mit dieser Anordnung nur mit der grünen Quecksilberlinie arbeiten konnte, weil die Empfindlichkeit der benutzten Zellen (TUNGRAM) für die anderen in Betracht kommenden Quecksilberlinien zu klein war. Diese Zellen sind später von neuen Zellen aus der Süddeutschen Apparate-Fabrik ersetzt worden. Mit diesen kann man auch unter Verwendung geeigneter Filter von SCHOTT oder ZEISS ganz gut auch mit der Strahlung $\lambda = 579$ und 436 Messungen ausführen. Bei Ausmessungen der roten Phenolphthaleinlösungen ist aber die Wellenlänge $\lambda = 546$ besonders geeignet, da sie in der Nähe des Absorptionsmaximums des Farbstoffes liegt.

Die beschriebene Anordnung muß natürlich, um dem erzielten Zweck zu dienen, Proportionalität zwischen Lichtintensität und Brückenwert (d. h. Proportionalität zwischen Lichtintensität und Kurzschlußstromstärke der Zellen) zeigen. Diese Bedingung ist für die TUNGRAM-Zellen u. a. durch Extinktionsmessungen von Permanganatlösungen, für die S. A. F.-Zellen auch durch direkte Intensitätsänderungen der Lichtquelle (Änderung der Entfernung) innerhalb eines Intervalls von 1—100 genügend geprüft.

Herstellung der Lösungen

Da es für die kinetischen Messungen und für die Ermittlung der Anfangsextinktion notwendig war, das Phenolphthalein und die Alkalilösungen möglichst rasch zu mischen, war es kaum ausführbar, das gewogene Phenolphthalein direkt in die Alkalilösung einzuführen, da die quantitative Überführung des Pulvers zu lange dauert. Es

wurde deshalb folgendermaßen gearbeitet. Die Projektionsküvette, mit welcher gewöhnlich gearbeitet wurde, hatte bis zur Mitte des Halses ein Volumen von 50 cm^3 . Sie wurde zuerst mit 49 cm^3 Alkalilösung gefüllt und in dem Thermostat oder direkt in dem Extinktionsapparat auf 20° gebracht. (Alle Versuche sind bei dieser Temperatur ausgeführt.) Dann wurde von einer alkoholischen Phenolphthaleinlösung von bestimmtem Gehalt genau 1 cm^3 zugesetzt. Dieser Zusatz kann sorgfältig gemacht werden, da die alkoholische Lösung oben auf der Alkalilösung schwimmt. Dann wird die Küvette durchgeschüttelt und die Rennuhr gleichzeitig in Gang gesetzt. Alle „alkoholfreien“ Versuche sind also in der Wirklichkeit in Gegenwart von 2% Alkohol ausgeführt worden. Da unten gezeigt werden soll, daß Alkohol auch in dieser Menge einen nachweisbaren Einfluß auf die Verhältnisse ausübt, sind die Versuchsbedingungen also nicht ganz rein. Da es sich hier aber nur um relative Verhältnisse handelt, dürfte das Verfahren zweckmäßig sein.

Der verwendete Alkohol war über Alkali destilliert und die Alkalilaugen möglichst carbonatfrei.

Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes

Die Gültigkeit dieses Gesetzes für die roten Lösungen des Phenolphthaleins ist natürlich eine notwendige Bedingung für die Ausführung von Konzentrationsbestimmungen auf optischem Wege. Die experimentelle Prüfung ist nicht ganz einfach, weil die alkalischen Farbstofflösungen nicht beständig sind, sie bleichen ja unter Bildung von Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure je nach dem Alkaligehalt ziemlich schnell aus. Die Versuche wurden deshalb so gemacht, daß die Extinktion der möglichst rasch hergestellten Lösungen zu bestimmten Zeiten gemessen wurde, wonach die Anfangsextinktion auf rechnerischem und auch auf graphischem Wege extrapoliert wurde. Da die Transparenzwerte (Brückenablessungen) zu Anfang ziemlich geradlinig als Funktion der Zeit verlaufen, läßt sich diese Ermittlung ziemlich gut ausführen, wenn die Reaktion nicht zu schnell geht.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenfassung einiger mit den Projektionsküvetten (Dicke $2,85 \text{ cm}$) gemachten Beobachtungen.

Es bedeuten: B_0 Brückenablessung, E_0 Extinktion, beide auf die Zeit 0 extrapoliert; [Pt]-Konzentration von Phthalein ausgedrückt in Milligramm pro Liter, E'_0 die Extinktion bei der Zeit 0, umgerechnet für die Phthaleinkonzentration 1 mg pro Liter. Also $E'_0 = \frac{E_0}{[\text{Pt}]}$.

Tabelle 1

Konz. NaOH	[Pt] 10^3 g pro Liter	B_0	E_0	E_0'
0,1—0,06	0,5	705	0,152	0,304
0,09—0,009	1,0	510	0,292	0,292
0,09—0,009	2,5	186	0,730	0,292
0,09—0,009	5,0	46	1,341	(0,268)

Wie ersichtlich, sind die E_0' -Werte für ein Konzentrationsintervall von 0,5—2,5 sehr gut konstant. Der Versuch mit der höchsten Konzentration fällt etwas heraus. Das kommt aber daher, daß die Extinktion dieser Lösung zu hoch ist, um genau gemessen werden zu können. Je höher die Extinktion der Lösungen ist, desto empfindlicher werden die Photozellen gegen Spuren von falschem Licht, die wegen Reflexion in den Filtern und Küvetten nicht zu vermeiden sind.

Um das Konzentrationsintervall zu erweitern, wurde folgendermaßen gearbeitet: Die Projektionsküvette wurde durch eine Reihe von möglichst planparallelen, rektangulären Küvetten ersetzt, deren Dicke genügend gut ausgemessen werden konnte. Mit ihrer Hilfe wurde zuerst die durchschnittliche Dicke der Projektionsküvette ermittelt. Als lichtabsorbierendes Mittel wurde bei diesem Vergleich eine alkalische Lösung von Phenoltetrachlorphthalein verwendet, da eine solche Lösung sehr alkalifest ist. Die Resultate der Ausmessung gibt Tabelle 2 wieder, die hauptsächlich mitgeteilt ist, um zu zeigen, wie man mit diesem einfachen Verfahren genügend genaue Resultate bekommen kann.

Tabelle 2

Küvette	I	II	III	IV	Projekt.-küvette
Schichtdicke (cm)	0,52	1,03	2,02	4,39	X
Brückenablesung. Versuch I .	855	735	552	265	424
" II .	854	732	546	265	424
Extinktion (im Mittel) . . .	0,0681	0,135	0,261	0,577	0,373
Berechneter Wert von X (cm) .	2,84	2,84	2,89	2,84	—

Die Küvette I wurde aus der Küvette II durch Einsetzen einer genau ausgemessenen planparallelen Spiegelglasplatte hergestellt. Die Dicke der Projektionsküvette wurde auf diese Weise zu $2,85 \pm 0,02$ cm ermittelt.

Nach dieser Ausmessung waren wir im Besitz von 5 Küvetten verschiedener Dicke. Sie wurden nun mit 0,1 n-Natronlauge und

mit zweckmäßigen Mengen von Phenolphthalein beschickt und wie früher ausgemessen, indem die Extinktion auf die Zeit 0 extrapoliert wurde. Tabelle 3 gibt eine Zusammenfassung der Resultate. Daraus geht hervor, daß die Extinktion des Phenolphthaleins bei den in dieser Abhandlung zur Verwendung kommenden Konzentrationen innerhalb eines Intervalls von 1—20 genügend konstant ist. Die durchschnittliche Abweichung von etwa 2% bleibt innerhalb der Versuchsfehler. Das BEER'sche Gesetz kann also hier als genügend gesichert angesehen werden.

Tabelle 3

Phenolphthaleinkonzentr. $\times 10^3$ g pro Liter	0,5	1	2,5	5	10
E'_0 mit der Projektionsküvette gemessen	0,304	0,292	0,292	0,27	
E'_0 mit der dünneren Küvette gemessen			0,288	0,286	0,287

Aus den Messungen berechnet sich für die benutzte Wellenlänge ein Wert von $3,26 \cdot 10^4$ für den molaren Extinktionskoeffizienten der roten Form von Phenolphthalein. THIEL und JUNGFER¹⁾ gaben $3,08 \cdot 10^4$ an. Da unsere Lösung 2% Alkohol enthielt und Alkohol, wie gezeigt werden soll, die Extinktion erniedrigt, ist unser Wert etwas zu klein. Die Angaben der genannten Forscher deuten darauf hin, daß sie nicht genügend alkalische Lösungen gehabt haben, um die maximale Farbstärke zu erhalten, oder daß eine Abbleichung stattgefunden hat.

Kinetik der Abbleichungsreaktion

Diese Reaktion ist früher mit der kolorimetrischen Methode von KOBER und MARSHALL²⁾, später auf lichtelektrischem Wege von THIEL und JUNGFER (l. c.) untersucht worden. Die erstgenannten Versuche sind ziemlich qualitativ, die zweiten ergaben, obgleich sie gewissenhaft ausgeführt worden sind, so wenig befriedigende Resultate, daß eine erneute Prüfung notwendig erschien; das gilt besonders für die umgekehrte Reaktion, wo eine mehr oder weniger abgebleichte Phthaleinlösung nach partieller Neutralisation wieder langsam gerötet wird. Die fast durchgehend fallenden Konstanten von THIEL und JUNGFER würden nämlich für langsame Zwischenreaktionen sprechen, die in dem gewohnten Schema für die Phenolphthaleinumlagerungen keinen Platz finden.

¹⁾ A. THIEL u. L. JUNGFER, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 49.

²⁾ P. A. KOBER u. J. MARSHALL, Journ. Am. chem. Soc. 33 (1911), 59.

Diesen Vorstellungen nach ergibt sich die rote Chinonform des Phthaleins unter dem Einfluß von Alkali in dem Salz von Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure, oder es findet die Reaktion, wie THIEL annimmt, ihren Weg über das farblose Lakton, und die rote Form, die im Gleichgewicht mit den übrigen Produkten steht, ist nur ein Maß für das Gleichgewicht. Es ist für die rechnerische Behandlung der Umsetzung gleichgültig, welche von diesen Annahmen wirklich richtig ist, und wir haben bei großem Überschuß von Alkali zu erwarten, daß die Reaktion der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A - k) - k_2 x$$

gehorcht.

Es berechnet sich daraus die komplexe Konstante $k (= k_1 + k_2)$ gleich

$$k = \frac{1}{\Delta t} \log \left(\frac{\log J_j - \log J_{D_1}}{\log J_j - \log J_{D_2}} \right),$$

wenn $\Delta t = t_2 - t_1$, J_j die Transparens beim Gleichgewicht, J_{D_1} und J_{D_2} die Transparens der Lösung zu der Zeit t_2 und t_1 sind.

Die ersten Versuche des einen von uns¹⁾ ergaben auch innerhalb eines Extinktionsgebietes von etwa 50—1 eine sehr gute Konstante von k . Fortgesetzte, sehr sorgfältige Versuche von uns ergaben auch eine sehr gute „monomolekulare“ Konstante, deren Wert von der Anfangskonzentration des Phenolphthaleins unabhängig ist. Demnach dürfte das angenommene Reaktionsschema widerspruchsfrei sein.

Als Beispiel solcher Bestimmungen sind in Tabelle 4 zwei Parallelversuche angeführt. Diese Versuche geben innerhalb eines Konzentrationsintervalls von etwa 35—1 eine gute Konstante; das ist ein Intervall, das bei kinetischen Messungen mit Hilfe chemischer Methoden ziemlich selten gemessen wird. Man darf sagen, daß die konstanten Werte von k ebenfalls auf die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes hinweisen, da es ein eigenständiger Zufall sein würde, wenn etwaige Abweichungen von dem Gesetz eine Abweichung der Reaktion von dem plausiblen pseudo-monomolekularen Mechanismus genau kompensieren sollten.

Ferner wurden Versuche gemacht, die komplexe Konstante durch Messung der entgegengesetzten Reaktion zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde eine Auflösung von 0,090 g Phenolphthalein in 1 Liter 0,487 n-Natronlauge bereitet — und im Thermostaten bis

¹⁾ S. BODFORSS, I. c.

Tabelle 4
Phthaleinkonzentration $2,5 \cdot 10^{-3}$ g pro Liter. Laugekonzentration 0,0919 n
 $e = \log J_j - \log J_{D_t}$

t (min)	e	k (min^{-1})	t (min)	e	k (min^{-1})
2	0,571	0,0314	2	0,577	0,0310
6	0,428	0,0297	4	0,501	0,0302
10	0,326	0,0294	7	0,406	0,0294
14	0,249	0,0286	10	0,331	0,0282
18	0,191	0,0295	14	0,256	0,0297
22	0,149	0,0278	18	0,195	0,0271
26	0,115	0,0297	22	0,152	0,0286
30	0,088	0,0283	26	0,116	0,0274
35	0,063	0,0282	30	0,091	0,0293
40	0,046	0,0260	35	0,065	0,0302
50	0,025	0,0315	45	0,032	0,0270
60	0,012		60	0,013	
k Im Mittel 0,0291			0,0290		

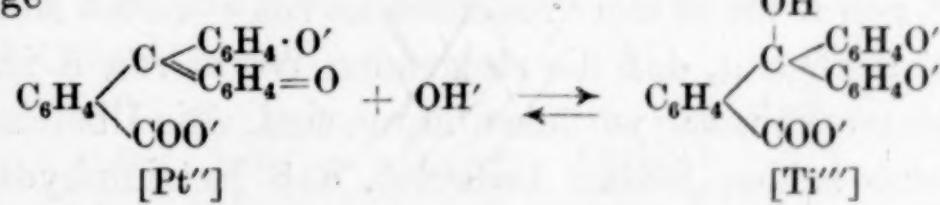
zum Gleichgewicht aufbewahrt. Sie wurde dann mit Wasser von derselben Temperatur zu dem fünffachen Volumen verdünnt und gemessen. Ein solcher Versuch ist in Tabelle 5 angeführt.

Tabelle 5
Konzentration (nach Verdünnung)
[Pt] = $18 \cdot 10^{-3}$ g pro Liter. NaOH = 0,0974 n

t	$-e$	k (min^{-1})
2	0,302	0,0282
4	0,265	0,0289
6	0,232	0,0304
8	0,202	0,0296
11	0,165	0,0283
15	0,127	0,0303
20	0,090	0,0284
30	0,047	0,0269
40	0,025	

k im Mittel 0,0289

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion Phthalein + Natronlauge



d.h. $K = \frac{[\text{Ti}'']}{[\text{Pt}'][\text{OH}']}$ ist bei verschiedenen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer bestimmt worden. Die Tabelle 6 enthält eine kurze Zusammenstellung der hauptsächlichen Resultate. Die Geschwindigkeitskonstante k ist gleichfalls angeführt.

Tabelle 6

[NaOH]	[Pt] 10 ³ g pro Liter	E_0	E_j	K	$k \cdot 10^3 \cdot \text{sek}^{-1}$
0,00919	1	0,292	0,171	77	0,042
0,0919	2,5	0,730	0,065	112	0,49
0,0919	5	1,46	0,123	119	0,47
0,0919	10	2,92	0,242	121	0,46
0,503	100	29,2	0,304	189	3,4
1,0	100	29,2	0,130	223	9,0
2,0	100	29,2	0,049	298	(etwa 20)

K ist aus den optischen Daten berechnet nach dem Ausdruck

$$K = \frac{E_0 - E_j}{E_j \cdot [\text{OH}^-]}$$

(E_j = Extinktion bei Gleichgewicht.)

E_0 kann für die stärkeren Phthaleinlösungen nicht direkt gemessen werden; sie ist unter Annahme der Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes berechnet. Wie ersichtlich, steigt k mit zunehmender Laugenkonzentration, und zwar viel stärker als diese. Auch K ist keine Konstante, obgleich die Konzentration der Lauge berücksichtigt wurde. Diese Veränderung von K ist auch zu erwarten. Wir müssen hier, wie THIEL hervorhebt, mit Ionenaktivitäten rechnen und schreiben also

$$K = \frac{[\text{Ti}''']}{[\text{Pt}''][\text{OH}^-]} \cdot \frac{f'''}{f'' \cdot f'}$$

Eine rechnerische Anwendung dieser Formel ist aber bei den vorliegenden konzentrierten Lösungen kaum möglich.

Neutralsalzwirkung. In der erwähnten Versuchsreihe ist die Ionenstärke nicht konstant. Macht man aber eine Reihe von Parallelversuchen, einmal mit steigenden Mengen reiner Natronlauge, das zweite Mal mit schwacher Lauge unter ergänzendem Zusatz von Natriumchlorid, so daß die Gesamtionenstärke der Lösung dieselbe ist wie im ersten Falle, so findet man in beiden Reihen denselben Wert von K bis zu einer Ionenstärke von etwa 0,5 Mol pro Liter. Das beweist genügend, daß die steigenden Werte von K in Tabelle 6 auf Aktivitätsverhältnisse zurückzuführen sind. Die Übereinstimmung von K in den beiden Reihen bedeutet, daß Natriumhydroxyd und Natriumchlorid bis zu einer Konzentration von etwa 0,5 m die Aktivitätsfunktion $f''/f'' \cdot f'$ in derselben Weise beeinflussen. Diese Versuche sind in Tabelle 7 zusammengestellt. K_{NaCl} bedeutet die Gleichgewichtskonstante für Lösungen, deren Zusammensetzung in den Spalten I und II angegeben ist. K_{NaOH} ist dieselbe Konstante in

reiner Natronlauge, deren Stärke gleich der in der Spalte III angegebenen Ionenstärke ist.

Tabelle 7

I [NaOH]	II [NaCl]	III Ionenstärke	IV K_{NaCl}	V K_{NaOH}	VI $k \cdot 10^3 \text{ sek}^{-1}$
0,01	0	0,01	—	77	—
0,01	0,09	0,1	119	120	—
0,1	0	0,1	—	121	0,462
0,01	0,19	0,2	160	155	—
0,1	0,5	0,6	188	197	0,79
0,1	1,0	1,1	213	225	0,86
0,1	2,0	2,1	203	300	0,95
0,1	5,0	5,1	206	—	1,31

Die Geschwindigkeitskonstante k ist auch in der erwähnten NaCl-Reihe bestimmt worden und in der Tabelle 7 in der Spalte VI unter k angeführt. Sie steigt, wie ersichtlich, mit steigendem NaCl-Gehalt stark an. Da für höhere Salzkonzentrationen das Gleichgewicht konstant bleibt, die Geschwindigkeit aber wächst, liegt hier ein Beispiel von einer Neutralsalzkatalyse vor.

Die Berechnung von K setzt die Kenntnis der Anfangsextinktion voraus. Bei größeren Phthaleinkonzentrationen kann diese nicht durch graphische oder rechnerische Extrapolation bestimmt werden, weil die zu Anfang der Versuche gemessenen Werte zu groß sind, um genügend genau bestimmt werden zu können. Sie müssen in diesem Falle, wie früher erwähnt, aus Messungen mit kleineren Phthaleinkonzentrationen berechnet werden. Es entsteht die Frage, ob das BEER'sche Gesetz auch bei starkem Salzgehalt gültig bleibt. Besondere Versuche mit 2n-NaCl-Lösungen ($\text{NaOH} = 0,1 \text{ n}$) und mit Phthaleinmengen, deren Extinktionen gut gemessen werden können, ergaben aber, extrapoliert für die Zeit = 0, Extinktionswerte, die mit den Messungen in salzfreien Lösungen sehr gut übereinstimmen. Das ist auch im Einklang mit dem Phenolphthaleinschema von THIEL. Nach diesem enthält die rote Lösung ein Gleichgewicht von Phenolat-Ionen und Chinoidionen



Beide Ionen sind zweiwertig, und ihre Konstitution und Größe sind so übereinstimmend, daß man annehmen kann, daß ihre Aktivitätskoeffizienten gleich sind. Dann ist zu erwarten, daß ein Salzzusatz auf das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten keinen größeren

Einfluß ausübt. Dieser Befund darf natürlich nicht als irgendein Beweis für das erwähnte Schema ausgenutzt werden, da man vielleicht mit anderen Annahmen zu demselben Schluß kommen kann.

Es ist eine altbekannte Tatsache, daß der Umschlagspunkt des Phenolphthaleins salzempfindlich ist. Hier ist aber ein Gleichgewicht zwischen undissozierten Phthaleinmolekülen und Chinoidionen vorherrschend und demnach auch ein Salzeffekt zu erwarten.

Anioneneffekt. Die im vorigen Abschnitt beschriebene, mit NaCl gefundene Neutralsalzwirkung wurde weiter mit einigen anderen Na-Salzen untersucht. Es wurden gleichnormale Lösungen von Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumcitrat gewählt, um die Wirkung von 1-, 2- und 3-wertigen Anionen zu vergleichen. Der Unterschied zwischen diesen Lösungen sowohl betreffs k als K ist nicht groß, aber, wie gut übereinstimmende Parallelversuche zeigen, sicherlich reell. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8
Konzentrationen: NaOH = 0,0988 n, Phthalein 10^{-2} g pro Liter

Salz	$k \cdot 10^3 \cdot \text{sek}^{-1}$	K
1 m-Natriumchlorid	0,858	213
0,5 m-Natriumsulfat	0,937	228
0,333 m-Natriumcitrat	0,850	202

Die Wirkungsweise der verschiedenen Anionen ist also auf individuelle Konstitutionsverschiedenheiten zurückzuführen; ihre Ladung scheint ohne besonderen Einfluß zu sein. Eigentlich ist, daß Chlorid- und Citrationen in ihrer Wirkung am besten übereinstimmen, während das Sulfation besonders in der Geschwindigkeitskonstante abweicht.

Kationeneffekt. Dieser ist durch vergleichende Messungen von k und K in gleichkonzentrierten Lösungen von Lithium-, Natrium- und Kaliumhydroxyd studiert worden. Wie die Tabelle 9 zeigt, ist, wie zu erwarten, der Unterschied zwischen den drei Laugen nicht groß. Die Geschwindigkeitskonstante ist in der 0,5 n-Lauge innerhalb der Versuchsfehler fast die gleiche, in der 1 n-Lösung aber deutlich verschieden. Die Gleichgewichtskonstanten zeigen größere Unterschiede, die auch in den schwächeren Laugen deutlich zum Vorschein kommen. Die Wirkung der drei Hydroxyde geht also in der Reihenfolge Li, Na, K. Ob man diesen Effekt als eine direkte Kationenwirkung bezeichnen soll, oder ob der Effekt indirekt ist, verursacht durch die verschiedene Hydroxylionenaktivität der

Lösungen, mag dahingestellt sein. Es ist immerhin von Interesse zu erfahren, daß diese drei, sonst so ähnlichen Laugen, alle mit einwertigen Kationen, in ihren Wirkungen deutliche Unterschiede zeigen können. Basen mit zweiwertigen Kationen sind wegen experimentellen Schwierigkeiten nicht untersucht worden. Die geringste Spur von Kohlensäure verursacht in der Barytlauge eine Opaleszenz, wodurch die Extinktionswerte fehlerhaft werden können.

Tabelle 9
Phthaleinkonzentrationen 10^{-1} g pro Liter

	$k \cdot 10^3$ sek ⁻¹	K
0,5 n-LiOH	3,47	169
0,5 n-NaOH	3,42	189
0,5 n-KOH	3,70	215
1,0 n-LiOH	8,2	188
1,0 n-NaOH	9,0	223
1,0 n-KOH	9,5	272

Wirkung von Cyannatrium

In seiner Abhandlung über photochemische Umlagerungen in der Triphenylmethanreihe¹⁾ beschreibt LIFSHITZ die Bleichung, welche gewisse Farbstoffe unter Einwirkung von Kaliumcyanid erfahren, welche unter Nitrilbildung verlaufen sollte. Nun hat LIFSHITZ auch gefunden, daß Phenolphthaleinlösungen von KCN gebleicht werden und gefunden, daß die auf diese Weise entfärbte Lösung im kurzwelligen Licht stärker gerötet wird als eine durch Lauge entfärbte. Die Ursache dieser Cyanidwirkung wird nicht näher besprochen. Wir haben die Reaktion durch Extinktionsmessungen näher verfolgt um zu sehen, ob hier eine Reaktion zwischen Phenolphthalein und Cyanidionen vorliegt, oder ob, wie bei der Einwirkung von Lauge, nur eine Bildung von Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure stattfindet. Da die Cyanidlösung wegen Hydrolyse alkalisch reagiert, sind Bedingungen für diese Reaktion reichlich vorhanden.

Nun muß Natriumcyanid auch auf eine andere Weise die Reaktion beeinflussen, nämlich in seiner Eigenschaft als Neutralsalz (die Hydrolyse kann durch überschüssige Lauge zurückgedrängt werden). Wir müssen also die Cyanidversuche mit solchen Versuchen vergleichen, die eine gleichgroße Menge von Natriumchlorid enthalten. Wir machen dabei die plausible Annahme, daß die Salzwirkung von Cl' und CN' die gleiche ist, was berechtigt erscheint, da wir früher gefunden hatten, daß Cl' und OH' (bis 0,5 n) dieselbe Wirkung auf K

¹⁾ Ber. 58 (1925), 2434.

hatten und daß sogar die mehrwertigen Sulfat- und Citrationen in ihrer Wirkung auf k und K sich sehr wenig von Chloridionen unterscheiden. Die Resultate sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Es geht daraus hervor, daß, trotzdem das Verhältnis zwischen $[OH^-]$ und $[CN^-]$ variiert worden ist, in jeder Versuchsreihe sowohl K wie k fast innerhalb der Versuchsfehler unverändert bleiben, wenn das Natriumchlorid gegen Natriumcyanid ausgetauscht wird. Die Bleichung von Phenolphthalein in Alkalicyanidlösungen ist demnach sicherlich nur eine Reaktion mit den Hydroxylionen. Die verschiedenen Färbungsgeschwindigkeiten, welche LIFSHITZ für seine Lösungen gefunden hat, sind eher auf ihre zufällig gewählten Hydroxylionenkonzentrationen zurückzuführen.

Tabelle 10
 $[Pt] = 10^{-2}$ g pro Liter

$[NaOH]$	Salz	K	$k \cdot 10^3$ sek $^{-1}$
0,0980	0,1 m-NaCN	148	0,58
0,0988	0,1 m-NaCl	155	0,57
0,0974	0,5 m-NaCN	188	0,71
0,0988	0,5 m-NaCl	188	0,79

Da, wie oben erwähnt, die Phthaleinlösungen lichtempfindlich sind, unsere Messungen aber unter Bestrahlung der Lösung mit dem Licht einer 25 Watt-Glasquecksilberlampe ausgeführt wurden, lag der Verdacht nahe, die Bestimmungen wären durch photochemische Gleichgewichtsverschiebungen gefälscht. Das ist aber nicht der Fall. Besondere Versuche mit Gleichgewichtslösungen, die lange im Dunkeln aufbewahrt und dann möglichst schnell gemessen wurden, ergaben dieselben Extinktionen wie nach stundenlanger Bestrahlung. Der LIFSHITZ-Effekt tritt also nur im Gebiet der kurzweligen Strahlen meßbar hervor.

Wirkung von Alkohol

Ein Zusatz von Alkohol zu der alkalischen Phthaleinlösung wirkt bleichend ein. Die Anfangsextinktion kann demnach nicht aus dem BEER'schen Gesetz berechnet werden. Da die Geschwindigkeitskonstanten im Anfang sonst nicht beobachtete Unregelmäßigkeiten aufweisen, läßt sich E_0 auch nicht durch graphische Extrapolation ermitteln. E_0 ist stattdessen aus späteren k -Werten, die genügende Konstanz zeigen, berechnet. Dadurch wird E_0 und demnach auch K in diesen Fällen mit viel größerer Unsicherheit als bei den anderen, fast alkoholfreien Lösungen behaftet.

Die Ergebnisse sind kurz in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11
[Pt] = 10^{-2} g pro Liter

[NaOH]	Alkohol mol %	E_0	E_j	K	$k \cdot 10^3$ sek $^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3$ sek $^{-1}$
0,0919	0,60	2,92	0,242	121	0,451	0,038
0,0922	1,21	2,33	0,243	93	0,415	0,043
0,0926	3,59	2,35	0,282	79	0,346	0,042
0,0988	7,36	1,3	0,337	51	0,24	0,039
0,1000	21,5	1,0	0,414	9	0,078	0,041
0,0988	48,3	0,61	0,305	10	0,060	(0,030)

Die (ohne Berücksichtigung von Aktivitätsverhältnissen) berechnete Gleichgewichtskonstante K nimmt mit steigendem Alkoholgehalt anfangs rasch ab, um zuletzt konstant zu werden. Die komplexe Geschwindigkeitskonstante k verändert sich mit K gleichsinnig.

Berechnet man aus den Gleichungen

$$k_1 + k_2 = k$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K [\text{OH}]$$

die Werte von k_2 (d. h. die Geschwindigkeitskonstante der umgekehrten Reaktion), die in der Tabelle 11 ebenfalls angeführt sind, so bekommt man für diese Konstante durchweg übereinstimmende Zahlen. Das würde bedeuten, daß die Gegenwart von Alkohol nur die Geschwindigkeit der nach rechts verlaufenden Reaktion (d. h. die Bildung von Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure) beeinflußt (hemmt), während die umgekehrte Reaktion alkoholunempfindlich ist. Die komplizierten Aktivitätsverhältnisse gestatten aber keine sichere Schlußfolgerung. Die Gleichgewichte: Phenolphthalein \rightleftharpoons Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure werden also durch Zusatz von Alkohol nach links verschoben. Aus den Vorstellungen von VANT' HOFF hat DIMROTH¹⁾ u. a. ausführlich gezeigt, daß der Einfluß des Lösungsmittels auf ein Gleichgewicht eine Funktion von den Löslichkeiten der reagierenden Stoffe ist. Da die Löslichkeit von Phenolphthalein mit steigendem Alkoholgehalt zunimmt, die Löslichkeit des Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäureions sicherlich gleichzeitig abnimmt, ist der beschriebene Effekt qualitativ wenigstens erklärbar.

Zusammenfassung

Mit Hilfe von Sperrsichtzellen ist eine Apparatur gebaut worden, die unter optimalen Bedingungen erlaubt, die Extinktion

¹⁾ O. DIMROTH, Lieb. Ann. 377 (1910), 133.

auf etwa 1% zu messen. Es ist damit das System Phenolphthalein + Alkalilauge untersucht worden. Das BEER'sche Gesetz konnte für die rote Lösung im Licht der grünen Quecksilberlinie innerhalb eines Konzentrationsgebietes von 1—20 bestätigt werden. Da das System nicht stabil ist, sondern sich bis zu einem Gleichgewicht unter Bildung von Dioxypyridinylcarbinolcarbonsäure verändert, wurden die Extinktionen bei bestimmten Zeiten gemessen und die Anfangsextinktion graphisch und rechnerisch ermittelt. Die komplexe Geschwindigkeitskonstante k und die Gleichgewichtskonstante K wurden beide berechnet. Beide Konstanten sind sehr salzempfindlich und wurden für einige Neutralsalze bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt.

Die Anionen der Salze (Cl' , SO_4'' , Citrat''', CN') unterscheiden sich sehr wenig in bezug auf k und K . Natriumhydroxyd zeigt auch einen Salzeffekt, der bis 0,5 m mit dem des Natriumchlorids übereinstimmt. Laugen mit verschiedenen einwertigen Kationen (Li' , Na' , K') zeigen kleine, aber deutliche Unterschiede in ihren Wirkungen.

Zuletzt wurde auch die Einwirkung von Alkohol auf das System untersucht.

Lund (Schweden), Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. September 1937.

Über Molrefraktionen und Molvolumina von Gläsern

Von WILHELM BILTZ, FRIEDRICH WEIBKE
und LISELOTTE SCHRADER-TRAEGER¹⁾

Mit 2 Abbildungen im Text

Nach dem Satze von der Volumenadditivität kann man, wie wir bei der Berechnung von etwa 400 Beispielen fanden, die Raumbeanspruchung von Gläsern aus den experimentell bestimmten Räumen der Glasbestandteile mit einer Genauigkeit bestimmen, die vielfach nur von der Güte der Messungen abhängt und vielfach, insbesondere bei einfachen Gläsern, innerhalb eines Prozentes liegt²⁾. Die Lage hat sich seitdem in dreifacher Hinsicht verändert: erstens sind Präzisionsmessungen an Silikatgläsern aus Washington und an Natriumboratgläsern aus München bekannt geworden, die die Gültigkeitsgrenzen des Volumensatzes mit einer mindestens zehnmal höheren Genauigkeit zu prüfen erlauben, als es vordem der Fall war. Zweitens liegen von eben den genannten Stellen Präzisionsmessungen der Brechungsindices von Gläsern vor, die im Verein mit älteren optischen Messungen ein neues Gebiet erschließen.

¹⁾ Die in der Überschrift genannte Verfasserin hat die Brechungsindices von glasigem Kaliumdisilikat und Bleimetasilikat gemessen; sie hat nach den Gesichtspunkten, die von uns für die Raumchemie der Gläser entwickelt worden sind, die Molrefraktionen zahlreicher Gläser aus den Molrefraktionen der Bestandteile berechnet und hierüber 1932 berichtet (L. TRAEGER, Staatsprüfungsarbeit, Hannover). Damit war auf diesem Gebiete ein erstes Ergebnis erzielt. Inzwischen sind uns indessen weitere Präzisionsmessungen zugänglich geworden; wir haben an Hand dieser die Arbeit wieder aufgenommen und uns dabei die hierdurch und durch die weitere Klärung der allgemeinen Raumchemie vertiefte Kritik zunutze gemacht.

W. BILTZ, FR. WEIBKE.

²⁾ W. BILTZ u. FR. WEIBKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1932), 345; Vortrag WEIBKE im Bezirksverein Deutscher Chemiker, Hannover 24. Februar 1931, vgl. Z. angew. Chem. **44** (1931), 243. W. BILTZ u. FR. WEIBKE, Glastechn. Ber. **10** (1932), 577; Vortrag WEIBKE auf der 15. Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft 12. November 1931. Später kürzere Zusammenfassungen finden sich bei W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, S. 325ff., Leipzig bei L. Voss 1934; ferner bei W. BILTZ, Ber. **68**, Abt. A (1935), 91; Acad. sciences de L'URSS, Travaux du congrès jubil. Mendeléev 1936, S. 197.

Drittens ist, insbesondere durch röntgenographische Untersuchungen die Kenntnis der Konstitution der Gläser und damit die Deutung der raumchemischen und optischen Ergebnisse gefördert. Wie dies in der Überschrift der vorliegenden Abhandlung zum Ausdruck kommt, messen wir dem optischen Kapitel das größere Gewicht bei; aber das, was über Molvolumina zu berichten ist, soll zuerst behandelt werden, weil es in gewisser Hinsicht eine Voraussetzung für das optische Kapitel bildet.

I. Molvolumina

§ 1. Die Raumbeanspruchung von SiO_2 , das als Kieselglas vorliegt, ist eine wesentlich andere, größere, als die Raumbeanspruchung von SiO_2 , das dem Metall verbunden bzw. zugeordnet ist, das also als Silikat vorliegt. Wünscht man das Molvolumen eines Glases mit SiO_2 -Überschuß, d. h. eines im technischen Sinne saueren Glases aus der Raumbeanspruchung der Bestandteile zu berechnen, so ist es also notwendig, daß man weiß, welcher Anteil an SiO_2 als Kieselglas, welcher als silikatisch gebunden zu betrachten ist. Wir haben in unseren früheren Arbeiten dazu die Annahme gemacht, es lägen in einem Glase eben die Silikate vor, die man aus den Zustandsdiagrammen der kristallisierten Silikate kennt. Diese Annahme hatte den praktischen Erfolg, daß damit eine große Zahl der aller-verschiedensten Gläser der raumchemischen Berechnung zugänglich wurde. Wie eng die Wahl der Unterteilung mit der Berechenbarkeit der Raumbeanspruchung verknüpft ist, zeigte u. a. das Beispiel saurerer Kaligläser; ohne Kenntnis der Existenz des Tetrasilikates als kieselreichster Grenzverbindung kam man bei der Berechnung nicht zum Ziele; erst als man dieses Silikat bei der Unterteilung des Glases in bestimmte Glasbestandteile berücksichtigte, war die Berechnung befriedigend. Doch sind zu dieser Frage der Unterteilung eines Glases nach bestimmten Verbindungen zwei Anmerkungen zu machen: die erste betrifft den Begriff „bestimmte Verbindung“; wir haben ihn beibehalten, waren uns aber, wie dies bereits dargelegt worden ist¹⁾ darüber im klaren, daß dieser Begriff keineswegs das Bestehen bestimmter Silikatmoleküle postuliert, sondern daß er auch in der Sprache der Ionenchemie bzw. der Kristallchemie erläutert werden kann. Hierauf wird am Schlusse der vorliegenden Abhandlung einzugehen sein. Die zweite Anmerkung betrifft die Auswirkung der gewählten Unterteilung auf die Genauigkeit der

¹⁾ W. BILTZ, Glastechn. Ber. 10 (1932), 593.

Berechnung. Entscheidend ist, daß man weiß, wieviel SiO_2 frei vorhanden ist und wieviel nicht. In welcher Bindungsart, ob etwa als Meta- oder Disilikat, die gebundene Kieselsäure vorliegt, ist aber erst in zweitem Grade von Bedeutung, weil die Raumbeanspruchung der Kieselsäure in den verschiedenen Silikaten nicht sehr stark variiert. Für Überschlagsrechnungen wird man also mit der Unterteilung: SiO_2 -Glas, SiO_2 -gebunden, Metalloxyd auskommen. Für anspruchsvollere Rechnungen ist freilich auch die Raumvariation der verschiedenen Silikate zu berücksichtigen und, wie wir sehen werden, unterliegt gegenüber einer noch höheren Genauigkeitsanforderung ($\Delta < 1\%$) auch diese Unterteilung unter Umständen einer weiteren ergänzenden Korrektur.

§ 2. Unsere Rechenweise war die folgende: Es wurden der Analyse bzw. der Zusammensetzung des Glases die Molprozente, und zwar zunächst in der analytisch üblichen Unterteilung nach Oxyden (z. B. Na_2O , CaO , SiO_2), entnommen. Die Summen der Produkte aus Molprozent und Molgewicht geteilt durch $100 \cdot$ Dichte des Glases ergibt das, was wir das Äquivalentvolumen (kurz $\text{MV}_{\text{gef.}}$) des Glases nennen:

$$\text{MV}_{\text{gef.}} = \frac{\Sigma (\text{Mol-}\% \cdot \text{Molgewicht des betreffenden Oxydes})}{100 \cdot \text{Dichte des Glases}}.$$

Zur Ermittlung des „berechneten Äquivalentmolvolumens“ ($\text{MV}_{\text{ber.}}$) sind die Molprozente der im Glase vorliegenden bzw. angenommenen Verbindungen (z. B. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, CaSiO_3 , SiO_2 -Glas) jeweils mit dem entsprechenden Äquivalentvolumen zu multiplizieren und die Summe dieser Produkte mit 100 zu teilen:

$$\text{MV}_{\text{ber.}} = \frac{\Sigma (\text{Mol-}\% \cdot \text{Äquivalentvol. d. betreff. Glasbestandteiles})}{100}.$$

Das „Äquivalentmolvolumen des Glasbestandteiles“ ist dabei definiert als experimentell bestimmtes Molvolumen des Glasbestandteiles geteilt durch n , wo n die Zahl der Einzeloxide bedeutet; es ist also beispielsweise für $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($= \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) vom Molvolumen 73,20 das Äquivalentmolvolumen $\frac{73,20}{3} = 24,40$, weil drei Einzeloxide das Natriumdisilikat zusammensetzen¹⁾.

¹⁾ Dieser Ansatz ist gelegentlich [vgl. O. KNAPP, Keram. Rundschau 40 (1932), 661] mißverstanden worden. Gewiß ist im Sinne des zitierten Verfassers richtig, daß 1 Mol Na_2O nicht 3 Mol Natriumdisilikat bildet, sondern nur eines; aber wir rechnen nach Äquivalenten und benutzen Äquivalentvolumina. Wollte

§3. Die Genauigkeit des Volumenadditivitätssatzes prüfen wir zunächst an Natron-Kieselsäure- und Natron-Kalk-Kiesel-

Grundwerte¹⁾

	Glasvolumina	Autoren
SiO_2	27,25	Aus Messungen von GLAZE, YOUNG, FINN, Bur. Standards J. Res. 9 (1932), 799 und MOREY u. MERWIN, Journ. opt. Soc. America 22 (1932), 632 abgeleitet: 27,26; nach DAY u. SHEPHERD, L.B.R.: 27,23
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	24,40	Aus Messungen von GLAZE, YOUNG u. FINN abgeleitet: 24,42; aus Messungen von MOREY u. MERWIN abgeleitet: 24,38
Na_2SiO_3	23,74	Literatur vgl. bei $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; die Ableitungen stimmen überein
$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	27,87	WEIBKE, Glastechn. Ber. 10 (1932), 583; nach GORANSON u. KRACEK, Journ. phys. Chem. 36 (1932), 913: 28,06 ²⁾
$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	28,88	GORANSON u. KRACEK; WEIBKE fand: 29,07 ²⁾
CaSiO_3	20,0	WALLACE, Z. anorg. Chem. 63 (1909), 23.
PbSiO_3	24,27	BILTZ u. LEMKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 203 (1932), 330

man nach Molekülen rechnen, so müßte man sinngemäß die Molekularvolumina einsetzen, im vorliegenden Falle also das dreifache des Äquivalentvolumens. In einer späteren Abhandlung [Keram. Rundschau 43 (1935), 423] äußert sich KNAPP zwar nicht mehr ablehnend gegen unseren Ansatz, wohl aber kritisch zu der Unterteilung der Gläser nach Silikaten. Zu dieser Grundfrage wird im Texte der vorliegenden Abhandlung Stellung genommen werden; daß unsere Unterteilung bei komplizierter zusammengesetzten Gläsern unter Umständen besondere Zusatzannahmen erfordert, wurde von uns ausführlich und mehrfach betont. Was die von KNAPP an fünf komplexen Bleigläsern geprüfte Additivität der Brechungsindices betrifft, so wäre dazu zu sagen, daß nicht diese, sondern die Molrefraktionen auf Additivität zu prüfen sind; hier ist unter Zugrundelegung von Präzisionsmessungen die Additivität eine nahezu vollkommene, wie in der vorliegenden Abhandlung gezeigt wird.

¹⁾ Die früher benutzten Grundwerte waren: 27,3, 24,4, 23,9, 27,9, 29,1, 20,0, 24,3. Eine Reduktion der Glasvolumina auf den absoluten Nullpunkt haben wir nirgends vorgenommen. Es wäre dies nur tunlich, wenn entsprechende Präzisionsmessungen der Ausdehnungskoeffizienten einfacher Gläser bis in das Tief temperaturgebiet vorlägen. Die Durchrechnung eines Beispieles ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Glas) mit Hilfe zur Zeit am wahrscheinlichsten erscheinender Werte der Ausdehnungskoeffizienten zeigte keine grundsätzliche Änderung des Befundes.

²⁾ Wir bevorzugen bei der Auswahl zwischen den Werten von GORANSON und KRACEK und den Werten von WEIBKE das jeweils niedrige Äquivalentvolumen.

säuregläsern, die vom Bureau of Standards und der Geological Survey mit einer Präzision der Analysen, der Dichtemessungen und der optischen Bestimmungen untersucht worden sind, die in Bälde wohl schwerlich übertrffen werden wird. Das Bureau of Standards (F. W. GLAZE, I. C. YOUNG, A. N. FINN) gibt die Dichten auf 5 Ziffern an; sämtliche Proben sind analysiert. Die Survey (G. W. MOREY und H. E. MERWIN) gibt 4 Ziffern der Dichten und nicht von sämtlichen Proben Analysen; das Versuchsmaterial der Survey ist außerordentlich reich; es liegen Messungen an 185 Natron-Kalkgläsern vor, von denen der größte Teil ohne weiteres auswertbar ist. Wir führen die Auswertung ganz im Sinne unseres früheren Ansatzes durch. Als Äquivalentvolumina werden dazu hier und im folgenden die vorstehenden, kritisch überprüften Grundwerte (vgl. S. 256) benutzt.

§ 4. In den folgenden Tabellen ist nach der Versuchsnummer die Zusammensetzung in Molprozent Oxyd, dann die nach Silikaten bzw. Kieselglas unterteilte Zusammensetzung, die Dichte und das gefundene und berechnete Molvolumen angegeben. Bei den Natron-Kieselgläsern des Bureau of Standards (Tabelle 1) beginnt die Tabelle mit den Gläsern ohne SiO_2 -Überschuß. Rechnung und Befund stimmen innerhalb eines mittleren Fehlers von $+0,12\%$ überein. Im Gebiete mit merklichem Überschuß an Kieselglas von Nr. 20 an ist das aber nicht mehr der Fall; der Fehler wächst bei Nr. 26/27 (etwa 26% freies Kieselglas) auf fast $+1\%$ an, wird aber bei den kieselreichsten Gläsern wieder kleiner.

Die Natron-Kalk-Kieselgläser des Bureau of Standards (Tabelle 2) bieten ein ähnliches Bild. Im Gebiete ohne erheblichen Kieselüberschuß (bis Nr. 49) bleibt der \pm -Fehler unter $0,5\%$, im kieselreichen Gebiete steigt er bei Nr. 54 auf $+1,4\%$, im kieselreichsten Glas ist er wieder kleiner. Andeutungen einer entsprechenden Abhängigkeit des Fehlers von dem Gehalt an freiem Kieselglase läßt die in jeder Hinsicht anspruchslosere frühere Auswertung an Natron-Kalk-Kieselgläsern¹⁾ nunmehr nachträglich erkennen. Aber ohne die vorliegenden Präzisionsmessungen hat man freilich früher diese Abweichungen schwerlich als reell betrachten dürfen.

¹⁾ W. BILTZ u. FR. WEIBKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1932), 355, Tabelle 6.

Tabelle 3 enthält die Auswertung von 151 Messungen der Geological Survey an Natron-Kalk-Kieselgläsern. Nur die am stärksten basischen Gläser der Reihe wurden fortgelassen, weil die Unterteilung auf Orthosilikate führen würde, deren Glasvolumina unbekannt sind. Die Tabelle ist nach den von den amerikanischen

Tabelle 1
Molvolumina von $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Gläsern

F. W. GLAZE, I. C. YOUNG u. A. N. FINN, Bur. Standards J. Res. 9 (1932), 799

Nr.	Zusammensetzung in Mol-%					Dichte	Molvolumen		$\Delta \%$		
	nach Oxyden		nach Verbindungen				beob.	ber.			
	SiO_2	Na_2O	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Na_2SiO_3	SiO_2						
1	51,02	48,98	6,12	93,88	—	2,5656	23,779	23,780	$\pm 0,00$		
2	51,30	48,70	7,80	92,20	—	2,5640	23,792	23,791	$\pm 0,00$		
3	52,40	47,60	14,40	85,60	—	2,5607	23,814	23,835	+0,09		
4	53,39	46,61	20,34	79,66	—	2,5537	23,872	23,874	+0,01		
5	54,41	45,59	26,46	73,54	—	2,5515	23,885	23,915	+0,13		
6 (4) ¹⁾	54,93	45,07	29,58	70,42	—	2,5475	23,918	23,935	+0,07		
7	57,34	42,66	44,04	55,96	—	2,5383	23,987	24,031	+0,18		
8 (5)	58,22	41,78	49,32	50,68	—	2,5318	24,041	24,066	+0,10		
9	59,75	40,25	58,50	41,50	—	2,5266	24,079	24,126	+0,20		
10	60,45	39,55	62,70	37,30	—	2,5240	24,099	24,154	+0,23		
11	60,47	39,53	62,82	37,18	—	2,5228	24,110	24,155	+0,19		
12 (6)	60,73	39,27	64,38	35,62	—	2,5208	24,126	24,165	+0,16		
13	63,51	36,49	81,06	18,94	—	2,5071	24,238	24,275	+0,15		
14 (7)	63,60	36,40	81,60	18,40	—	2,5044	24,263	24,279	+0,07		
15 (8)	63,80	36,20	82,80	17,20	—	2,5038	24,267	24,286	+0,08		
16 (9)	66,01	33,99	96,06	3,94	—	2,4890	24,395	24,374	-0,09		
17 (10)	66,04	33,96	96,24	3,76	—	2,4924	24,361	24,375	+0,06		
18	67,22	32,78	98,34	—	1,66	2,4865	24,409	24,447	+0,16		
19 (11)	67,84	32,16	96,48	—	3,52	2,4807	24,462	24,500	+0,16		
20 (12)	70,32	29,68	89,04	—	10,96	2,4644	24,604	24,712	+0,44		
21 (13)	70,87	29,13	87,39	—	12,61	2,4612	24,632	24,759	+0,52		
22 (14)	71,10	28,90	86,70	—	13,30	2,4603	24,639	24,779	+0,57		
23 (15)	72,78	27,22	81,66	—	18,34	2,4488	24,742	24,923	+0,73		
24	72,96	27,04	81,12	—	18,88	2,4479	24,749	24,938	+0,77		
25	74,76	25,24	75,72	—	24,28	2,4343	24,873	25,092	+0,88		
26	75,29	24,71	74,13	—	25,87	2,4305	24,906	25,137	+0,93		
27 (16)	75,88	24,12	72,36	—	27,64	2,4260	24,949	25,188	+0,96		
28	77,17	22,83	68,49	—	31,51	2,4140	25,063	25,298	+0,95		
29	77,21	22,79	68,37	—	31,63	2,4133	25,069	25,301	+0,93		
30	77,26	22,74	68,22	—	31,78	2,4126	25,076	25,306	+0,92		
31 (17)	78,39	21,61	64,83	—	35,17	2,4007	25,192	25,402	+0,83		
32 (18)	79,14	20,86	62,58	—	37,42	2,3938	25,258	25,466	+0,82		
33 (19)	80,24	19,76	59,28	—	40,72	2,3813	25,382	25,561	+0,70		
34	83,21	16,79	50,37	—	49,63	2,3545	25,659	25,814	+0,61		
35 (20)	83,30	16,70	50,10	—	49,90	2,3536	25,656	25,822	+0,65		
36	85,55	14,45	43,35	—	56,65	2,3307	25,889	26,015	+0,49		
37 (21)	86,78	13,22	39,66	—	60,34	2,3204	25,993	26,120	+0,49		

¹⁾ Die geklammerten Zahlen korrespondieren mit Tabelle 4.

+0,44
-0,05

Tabelle 2
Molvolumina von Na_2O - CaO - SiO_2 -Gläsern
F. W. GLAZE, I. C. YOUNG und A. N. FINN, Bur. Standards J. Res. 9 (1932), 799

Nr.	Zus. in Mol-% nach Oxyden			Zusammensetzung in Mol-% nach Verbindungen			Dichte	Molvolumen beobachtet	$\Delta \%$
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaSiO ₃			
39	50,35	36,74	12,91	2,10	72,08	25,82	—	22,813	22,788
40	50,74	42,06	7,20	4,44	81,16	14,40	—	22,235	22,231
41 (23) ¹⁾	54,44	31,86	13,70	26,64	45,96	27,40	—	22,919	22,891
42 (24)	56,40	33,06	10,54	38,40	40,52	21,08	—	23,206	23,205
43 (25)	58,92	34,68	6,40	53,52	33,68	12,80	—	23,514	23,615
44 (26)	58,99	37,71	3,30	53,94	39,46	6,60	—	23,812	23,849
45 (27)	60,13	23,66	16,21	60,78	6,80	32,42	—	22,963	22,929
46 (28)	63,27	23,60	13,13	70,80	—	26,26	2,94	23,292	23,328
47 (29)	63,90	20,48	15,62	61,44	—	31,24	7,32	23,146	23,234
48 (30)	64,86	26,06	9,08	78,18	—	18,16	3,66	23,646	23,705
49 (31)	66,05	28,03	5,92	84,09	—	11,84	4,07	23,928	23,995
50 (32)	66,37	21,03	12,60	63,09	—	25,20	11,71	23,457	23,625
51 (33)	67,77	28,71	3,52	86,13	—	7,04	6,83	24,498	24,192
52 (34)	68,00	21,80	10,20	65,40	—	20,40	14,20	23,716	23,907
53 (35)	70,68	22,34	6,98	67,02	—	13,96	19,02	24,104	24,328
54 (36)	71,70	13,69	14,61	41,07	—	29,22	29,71	23,636	23,961
55 (37)	72,72	23,52	3,76	70,56	—	7,52	21,92	24,498	24,694
56 (38)	73,88	14,72	11,40	44,16	—	22,80	33,04	24,019	24,338
57 (39)	74,29	11,83	13,88	35,49	—	27,76	36,75	24,961	24,226
58 (40)	75,34	14,76	9,90	44,28	—	19,80	35,92	24,734	24,238
59 (41)	78,90	15,84	5,26	47,52	—	10,52	41,96	24,869	25,133
60 (42)	80,81	15,71	3,48	47,13	—	6,96	45,91	25,214	25,402
									+ 0,70
									- 0,09

¹⁾) Die geklammerten Zahlen korrespondieren mit Tabelle 5.

Tabelle 3

Molvolumina von $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Gläsern

G. W. MOREY u. H. E. MERWIN, Journ. opt. Soc. America 22 (1932), 632

Nr.	Zusammensetzung in Mol-%								Dichte	Molvolumen			
	nach Oxyden			nach Verbindungen						gef.	ber.	$\Delta \%$	
	Na_2O	CaO	SiO_2	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Na_2SiO_3	CaSiO_3	SiO_2						
1	4,85	—	95,15	14,55	—	—	85,45	2,240	26,85	26,84	± 0,0	48	
1a	9,72	—	90,28	29,16	—	—	70,84	2,291	26,30	26,42	+ 0,5	49	
2	3,77	6,08	90,15	11,31	—	12,16	76,53	2,310	25,93	26,05	+ 0,5	50	
2a	5,81	4,28	89,91	17,43	—	8,56	74,01	2,311	25,96	26,14	+ 0,7	51	
3	13,49	—	86,51	40,47	—	—	59,33	2,329	25,90	26,09	+ 0,7	52	
3a	10,57	3,23	86,20	31,71	—	6,46	61,83	2,345	25,64	25,88	+ 0,9	53	
3b	7,73	6,42	85,85	23,19	—	12,84	63,97	2,355	25,46	25,66	+ 0,8	54	
4	14,46	—	85,54	43,38	—	—	56,62	2,334	25,85	26,01	+ 0,6	55	
5	8,90	8,10	83,00	26,70	—	16,20	57,10	2,389	25,08	25,32	+ 1,0	56	
5a	17,49	—	82,51	52,47	—	—	47,53	2,369	25,50	25,75	+ 1,0	57	
6	6,31	12,40	81,29	18,93	—	24,80	56,27	2,421	24,65	24,91	+ 1,0	58	
7	19,06	—	80,94	57,18	—	—	42,82	2,383	25,36	25,61	+ 1,0	59	
8	16,48	5,37	78,15	49,44	—	10,74	39,82	2,432	24,74	25,06	+ 1,3	60	
9	11,59	10,67	77,74	34,77	—	21,34	43,89	2,455	24,38	24,61	+ 0,9	61	
9a	21,99	—	78,01	65,97	—	—	34,03	2,414	25,06	25,36	+ 1,2	61	
10	14,45	8,57	76,98	43,35	—	17,14	39,51	2,456	24,43	24,77	+ 1,4	62	
11	12,40	11,77	75,83	37,20	—	23,54	39,26	2,485	24,08	24,48	+ 1,7	63	
12	8,56	15,93	75,51	25,68	—	31,86	42,46	2,497	23,87	24,21	+ 1,4	64	
13	18,34	5,38	76,28	55,02	—	10,76	34,22	2,455	24,52	24,89	+ 1,5	65	
14	5,92	19,03	75,05	17,76	—	38,06	44,18	2,505	23,72	23,99	+ 1,1	66	
15	18,09	6,18	75,73	54,27	—	12,36	33,37	2,468	24,38	24,80	+ 1,7	67	
16	4,29	21,39	74,32	12,87	—	42,78	44,35	2,535	23,39	23,78	+ 1,7	68	
17	16,71	8,08	75,21	50,13	—	16,16	33,71	2,475	24,27	24,64	+ 1,5	68	
18	24,22	—	75,78	72,66	—	—	27,34	2,429	24,92	25,17	+ 1,0	69	
19	24,41	—	75,59	73,23	—	—	26,77	2,431	24,90	25,15	+ 1,0	70	
20	16,96	8,03	75,01	50,88	—	16,06	33,06	2,477	24,25	24,63	+ 1,6	71	
21	14,54	10,67	74,79	43,62	—	21,34	35,04	2,489	24,07	24,45	+ 1,6	72	
22	12,93	12,42	74,65	38,79	—	24,84	36,37	2,495	23,97	24,34	+ 1,5	73	
(23)	6,69	15,91	74,40	29,07	—	31,82	39,11	2,506	23,05	24,11	+ 4,6!	74	
24	14,69	10,79	74,52	44,07	—	21,58	34,35	2,489	24,07	24,42	+ 1,5	76	
25	14,77	10,72	74,51	44,31	—	21,44	34,25	2,492	24,05	24,43	+ 1,6	77	
26	5,14	21,42	73,44	15,42	—	42,84	41,74	2,532	23,42	23,71	+ 1,2	78	
27	5,23	21,42	73,35	15,69	—	42,84	41,47	2,536	23,39	23,70	+ 1,3	79	
28	5,48	21,18	73,34	16,44	—	42,36	41,20	2,522	23,52	23,71	+ 0,8	81	
29	12,36	13,83	73,81	37,08	—	27,66	35,26	2,509	23,81	24,18	+ 1,3	82	
30	17,91	7,87	74,22	53,73	—	15,74	30,53	2,484	24,19	24,57	+ 1,6	83	
31	20,14	5,50	74,36	60,42	—	11,00	28,58	2,469	24,40	24,72	+ 1,3	84	
33	13,39	12,82	73,79	40,17	—	25,64	34,19	2,505	23,88	24,24	+ 1,5	85	
34	14,53	11,78	73,69	43,59	—	23,56	32,85	2,505	23,90	24,29	+ 1,6	87	
36	7,01	20,16	72,83	21,03	—	40,32	38,65	2,541	23,37	23,73	+ 1,5	87	
37	12,48	14,32	73,20	37,44	—	28,64	33,92	2,518	23,72	24,10	+ 1,6	88	
38	12,82	13,99	73,19	38,46	—	27,98	33,56	2,519	23,72	24,12	+ 1,7	88	
39	15,88	10,71	73,41	47,64	—	21,42	30,94	2,501	23,97	24,33	+ 1,5	89	
40	22,86	3,30	73,84	68,54	—	6,60	24,82	2,461	24,53	24,81	+ 1,1	90	
41	21,10	5,37	73,53	63,30	—	10,74	25,96	2,474	24,36	24,66	+ 1,2	92	
42	13,32	13,88	72,80	39,96	—	27,76	32,28	2,519	23,73	24,09	+ 1,5	93	
42a	22,22	4,31	73,47	66,66	—	8,62	24,72	2,470	24,42	24,71	+ 1,2	94	
43	17,34	9,64	73,02	52,02	—	19,28	28,70	2,500	24,01	24,36	+ 1,4	95	
44	26,70	—	73,30	80,10	—	—	19,90	2,449	24,74	24,95	+ 0,9	96	
45	11,37	17,03	71,60	34,11	—	34,06	31,83	2,546	23,41	23,81	+ 1,7	96	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Zusammensetzung in Mol-%							Dichte	Molvolumen			
	nach Oxyden			nach Verbindungen					gef.	ber.	$\Delta\%$	
	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaSiO ₃	SiO ₂					
46	8,55	20,16	71,29	25,65	—	40,32	34,03	2,560	23,21	23,59	+ 1,6	
47	21,03	7,02	71,95	63,09	—	14,04	22,87	2,495	24,12	24,42	+ 1,2	
48	17,92	10,80	71,28	53,76	—	21,60	24,64	2,518	23,82	24,14	+ 1,3	
49	20,71	8,09	71,20	62,13	—	16,18	21,69	2,499	24,07	24,30	+ 1,0	
50	10,47	19,12	70,41	31,41	—	38,24	30,35	2,561	23,23	23,58	+ 1,5	
50a	5,21	24,96	69,83	15,63	—	49,92	34,45	2,594	22,81	23,19	+ 1,7	
51	28,55	—	71,45	85,65	—	—	14,35	2,495	24,65	24,79	+ 0,6	
52	8,72	21,38	69,90	26,16	—	42,76	31,08	2,585	22,98	23,40	+ 1,8	
53	23,36	5,72	70,92	70,08	—	11,44	18,48	2,495	24,16	24,41	+ 1,0	
54	13,26	16,66	70,08	39,78	—	33,32	26,90	2,553	23,37	23,70	+ 1,4	
55	15,11	14,96	69,93	45,33	—	29,92	24,75	2,549	23,44	23,78	+ 1,4	
56	14,22	15,97	69,81	42,66	—	31,94	25,40	2,557	23,35	23,71	+ 1,5	
57	22,59	7,00	70,41	67,77	—	14,00	18,23	2,504	24,05	24,29	+ 1,0	
58	24,19	5,31	70,50	72,57	—	10,62	16,81	2,499	24,14	24,40	+ 1,1	
59	15,33	15,01	69,66	45,99	—	30,02	23,99	2,548	23,46	23,76	+ 1,3	
60	24,03	5,71	70,26	72,09	—	11,42	16,49	2,496	24,16	24,36	+ 0,8	
60a	24,87	4,96	70,17	74,61	—	9,92	15,47	2,503	24,11	24,39	+ 1,2	
61	16,63	13,87	69,50	49,89	—	27,74	22,37	2,540	23,56	23,81	+ 1,1	
62	25,10	5,39	69,51	75,30	—	10,78	13,92	2,504	24,09	24,31	+ 0,9	
63	5,30	26,77	67,93	15,90	—	53,54	30,56	2,609	22,65	22,92	+ 1,2	
64	19,87	11,53	68,60	59,61	—	23,06	17,33	2,544	23,58	23,87	+ 1,2	
65	20,22	11,60	68,18	60,66	—	23,20	16,14	2,543	23,59	23,83	+ 1,0	
66	13,29	19,16	67,55	39,87	—	38,32	21,81	2,586	23,03	23,33	+ 1,3	
67	24,24	7,52	68,24	72,72	—	15,04	12,24	2,520	23,90	24,07	+ 0,7	
68	21,40	10,86	67,74	64,20	—	21,72	14,08	2,543	23,61	23,83	+ 0,9	
68a	31,74	—	68,26	95,22	—	—	4,78	2,484	24,43	24,52	+ 0,4	
69	18,97	13,91	67,12	56,91	—	27,82	15,27	2,561	23,38	23,60	+ 0,9	
70	3,68	30,30	66,02	11,04	—	60,60	28,36	2,655	22,19	22,54	+ 1,6	
71	16,81	16,58	66,61	50,43	—	33,16	16,41	2,582	23,13	23,40	+ 1,2	
72	5,70	28,67	65,63	17,10	—	57,34	25,56	2,654	22,24	22,61	+ 1,7	
73	11,92	22,02	66,06	35,76	—	44,04	20,20	2,613	22,74	23,03	+ 1,3	
74	22,72	10,79	66,49	68,16	—	21,58	10,26	2,547	23,59	23,73	+ 0,6	
76	18,02	15,89	66,09	54,06	—	31,78	14,16	2,581	23,16	23,40	+ 1,0	
77	33,16	—	66,84	99,48	—	—	0,52	2,491	24,37	24,39	+ 0,1	
78	17,14	17,08	65,78	51,42	—	34,16	14,42	2,591	23,05	23,30	+ 1,1	
79	18,27	16,05	65,68	54,81	—	32,10	13,09	2,584	23,13	23,35	+ 0,9	
81	18,47	15,99	65,51	55,41	—	31,98	12,61	2,586	23,12	23,34	+ 0,9	
82	8,66	26,67	64,67	25,98	—	53,34	20,68	2,656	22,28	22,64	+ 1,6	
83	16,00	18,95	65,05	48,00	—	37,90	14,10	2,595	22,97	23,13	+ 0,7	
84	21,07	13,98	64,95	63,21	—	27,96	8,83	2,573	23,29	23,41	+ 0,5	
85	10,06	25,75	64,19	30,18	—	51,50	18,32	2,649	22,36	22,65	+ 1,3	
87	32,07	2,59	65,34	92,04	2,78	5,18	—	2,509	24,14	24,14	± 0,0	
87a	34,53	—	65,47	92,82	7,18	—	—	2,498	24,31	24,33	+ 0,1	
88	31,67	3,26	65,07	90,42	3,06	6,52	—	2,517	24,05	24,07	+ 0,1	
88a	34,78	—	65,22	91,32	8,68	—	—	2,500	24,29	24,32	+ 0,1	
89	26,42	8,94	64,64	79,26	—	17,88	2,86	3,546	23,65	23,68	+ 0,1	
90	13,56	22,75	63,69	40,68	—	45,50	13,82	2,638	22,52	22,79	+ 1,2	
92	7,83	30,00	62,17	23,49	—	60,00	16,51	2,691	21,93	22,23	+ 1,4	
93	—	39,02	60,98	—	—	78,04	21,96	2,746	21,31	21,59	+ 1,3	
94	4,84	34,17	60,99	14,52	—	68,34	17,14	2,719	21,62	21,88	+ 1,2	
95	9,25	29,68	61,07	27,75	—	59,36	12,89	2,694	21,92	22,15	+ 1,0	
96	37,76	—	62,24	73,44	26,56	—	—	2,515	24,17	24,21	+ 0,2	
96a	27,76	10,77	61,47	68,82	9,64	21,54	—	2,575	23,37	23,38	± 0,0	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Zusammensetzung in Mol-%								Dichte	Molvolumen			
	nach Oxyden			nach Verbindungen						gef.	ber.	$\Delta\%$	
	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaSiO ₃	SiO ₂						
97	9,93	29,97	60,10	29,79	—	59,94	10,27	2,702	21,86	22,05	+ 0,9		
98	7,06	33,76	59,18	21,18	—	67,52	11,30	2,729	21,57	21,75	+ 0,8		
(98a)	—	38,90	61,10	—	—	77,80	22,20	2,521	23,21	21,61	- 6,9		
99	16,11	24,40	59,49	48,33	—	48,80	2,87	2,672	22,23	22,32	+ 0,4		
100	19,21	21,25	59,54	57,24	0,26	42,50	—	2,657	22,43	22,52	+ 0,4		
101	4,74	37,35	57,91	14,22	—	74,70	11,08	2,761	21,25	21,43	+ 0,8		
101a	33,21	7,18	59,61	57,66	27,98	14,36	—	2,562	23,58	23,57	± 0,0		
102	9,48	32,73	57,79	28,44	—	65,46	6,10	2,733	21,57	21,69	+ 0,6		
103	25,34	16,03	58,63	51,78	16,16	32,06	—	2,618	22,89	22,87	- 0,1		
104	16,41	25,65	57,94	47,64	1,06	51,30	—	2,692	22,05	22,13	+ 0,4		
105	27,54	15,31	57,15	42,90	26,48	30,62	—	2,626	22,84	22,87	+ 0,1		
106	15,08	28,58	56,34	38,04	4,80	57,16	—	2,712	21,83	21,85	+ 0,1		
107	—	44,58	55,42	—	—	89,16	10,84	2,835	20,56	20,79	+ 1,1		
107a	32,99	9,72	57,29	43,74	36,82	19,44	—	2,588	23,30	23,29	± 0,0		
107b	13,15	30,98	55,87	35,22	2,82	61,96	—	2,735	21,60	21,75	- 0,7		
108	22,18	21,43	56,39	38,34	18,80	42,86	—	2,665	22,38	22,38	± 0,0		
109	43,54	—	56,46	38,76	61,24	—	—	2,546	23,92	23,99	+ 0,3		
110	22,60	22,47	54,93	29,58	25,48	44,94	—	2,683	22,22	22,25	+ 0,1		
111	9,45	36,40	54,15	24,90	2,30	72,80	—	2,773	21,20	21,18	- 0,1		
112	15,66	29,87	54,47	26,82	13,44	59,74	—	2,733	21,65	21,68	+ 0,1		
113	32,91	11,67	55,42	32,52	44,14	23,34	—	2,610	23,08	23,08	± 0,0		
114	5,79	40,47	53,74	17,37	—	80,94	1,69	2,808	20,86	20,88	+ 0,1		
115	4,30	42,14	53,56	12,90	—	84,28	2,82	2,816	20,76	20,77	± 0,0		
116	41,07	3,61	55,32	31,92	60,86	7,22	—	2,568	23,64	23,67	+ 0,1		
117	37,26	8,06	54,68	28,08	55,80	16,12	—	2,587	23,37	23,32	- 0,2		
118	30,34	15,74	53,92	23,52	45,00	31,48	—	2,630	22,82	22,71	- 0,4		
119	20,18	26,45	53,37	20,22	26,88	52,90	—	2,705	21,96	21,89	- 0,3		
120	4,18	43,78	52,04	12,24	0,20	87,56	—	2,838	20,58	20,55	- 0,1		
121	4,88	43,24	51,88	11,28	2,24	86,48	—	2,832	20,63	20,58	- 0,2		
122a	27,44	19,51	53,05	18,30	42,68	39,02	—	2,664	22,45	22,40	- 0,2		
122b	38,94	8,11	52,95	17,70	66,08	16,22	—	2,601	23,26	23,25	± 0,0		
122c	19,90	28,66	51,44	8,64	34,04	57,32	—	2,730	21,72	21,65	- 0,3		
123	30,83	17,19	51,98	11,88	53,74	34,38	—	2,665	22,50	22,53	+ 0,1		
124	9,68	39,73	50,59	3,54	17,00	79,46	—	2,807	20,90	20,79	- 0,5		
125	—	49,97	50,03	—	—	99,94	0,06	2,898	20,04	20,00	- 0,2		
126	10,04	39,38	50,58	3,48	17,76	78,76	—	2,802	20,95	20,82	- 0,6		
126a	22,52	26,45	51,03	6,18	40,92	52,90	—	2,712	21,92	21,80	- 0,5		
127	17,16	32,30	50,54	3,24	32,16	64,60	—	2,761	21,41	21,35	- 0,3		
128a	13,95	35,85	50,20	1,20	27,10	71,70	—	2,777	21,21	21,07	- 0,7		
130	16,55	33,33	50,12	0,72	32,62	66,66	—	2,764	21,37	21,25	- 0,5		
131	35,51	13,55	50,94	5,64	67,26	27,10	—	2,648	22,74	22,76	+ 0,1		
131a	23,00	26,61	50,39	2,34	44,44	53,22	—	2,719	21,86	21,77	- 0,4		
131b	36,39	12,55	51,06	6,36	68,54	25,10	—	2,641	22,82	22,84	+ 0,1		
131c	16,69	33,29	50,02	0,12	33,30	66,58	—	2,761	21,39	21,25	- 0,7		
132	48,41	—	51,59	9,54	90,46	—	—	2,563	23,80	23,80	± 0,0		
132b	20,46	29,49	50,05	0,30	40,72	58,98	—	2,741	21,63	21,54	- 0,4		
133	32,40	17,10	50,50	3,00	62,80	34,20	—	2,670	22,47	22,48	± 0,0		
134a	33,33	16,64	50,03	0,18	66,54	33,28	—	2,663	22,55	22,50	- 0,2		

+0,97
-0,29

Autoren gewählten Nummern, d. h. im allgemeinen nach abnehmendem Gesamtkieselgehalt geordnet; daneben variiert das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO}$ sehr stark. In der Unterteilung geht daher der Gehalt an nichtgebundenem Kieselglas den Tabellennummern keineswegs immer symbat. Wenn man von Versuchs- oder Druckfehlern, die die Auswertung mit Sicherheit bei Nr. 23 und 98a erkennen läßt, absieht, so ergeben sich auch hier wieder 3 Fälle: Gläser ohne oder mit nur sehr geringem Kieselüberschuß (Nr. 77, 87—88a, 96, 96a, 100, 101a, 103—106, 107a—134a), wo der \pm -Fehler $0,5\%$ nur in Ausnahmefällen überschreitet, meist aber viel geringer ist. Zweitens die Gläser mit sehr großem ($> 75\%$) Überschuß an Kieselglas (Nr. 1 und 2), wo der Fehler ebenfalls gering ist, und drittens die Mehrzahl der Fälle, wo bei Gläsern mit Kieselüberschuß der Fehler $+1\%$ im allgemeinen erreicht oder überschreitet. Es ist sehr charakteristisch, wie sich neben und inmitten dieser mit verhältnismäßig großen Fehlern behafteten Berechnungen die Berechnungen ohne nennenswerten Fehler einschalten, die sich sämtlich auf Gläser ohne Kieselüberschuß beziehen.

§ 5. Am Fuße der Spalten $\Delta\%$ sind in den Tabellen die Mittel der positiven und die Mittel der negativen Fehler angegeben. Es sind dies die folgenden:

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Gläser; Tabelle 1	{	$+0,44\%$
		$-0,05\%$
$\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Gläser; Tabelle 2	{	$+0,70\%$
		$-0,09\%$
$\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Gläser; Tabelle 3	{	$+0,97\%$
		$-0,29\%$

Mit 1% iger Genauigkeit lassen sich somit auch die vorliegenden Präzisionsmessungen nach dem bisher benutzten Ansatz berechnen. Dazu sei hervorgehoben, daß der Volumsatz an sich ein Näherungssatz ist. Aber die Messungen sind wesentlich genauer als auf 1% , die Fehler lassen ein System erkennen, und es geht somit das Vorliegende über das Frühere hinaus. Zunächst sieht man aus der Zusammenstellung der Fehler, daß die positiven Mittelwerte größer sind als die negativen; auch an Zahl überwiegen die ersten; in Tabelle 1 fehlen negative Abweichungen fast ganz. Es ist also so, daß durchschnittlich die Wirklichkeitswerte kleiner sind als die berechneten Werte (sogen. Kontraktionseffekte). Man kann

die Verhältnisse graphisch deutlich machen, wenn man die Molvolumina von Natron-Kieselgläsern (Tabelle 1) in sehr großem Maßstabe zum Gesamtkieselgehalt der Gläser aufträgt (Abb. 1). Die berechneten Werte werden durch eine Gerade dargestellt, die die Äquivalentmolvolumina von Na_2SiO_3 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ verbindet und durch eine zweite, die zwischen diesem Punkt und dem Molvolumen von Kieselglas angedeutet ist. In diesen Punkten deckt

sich Rechnung und Beobachtung nach Voraussetzung. In der Nähe dieser Punkte ist ebenfalls voraussetzungsgemäß die Übereinstimmung noch weitgehend; aber im Mittelgebiet werden Abweichungen merklich; die Kurven der Wirklichkeitswerte hängen durch. Im Gebiet $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ist diese Fehler systematik vielleicht an der Grenze der Messgenauigkeit; aber im Gebiet $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -Glas ist die Abweichung der Wirklichkeit gegenüber der berechneten Geraden ganz zweifellos. Wir werden diese Erscheinung im folgenden als

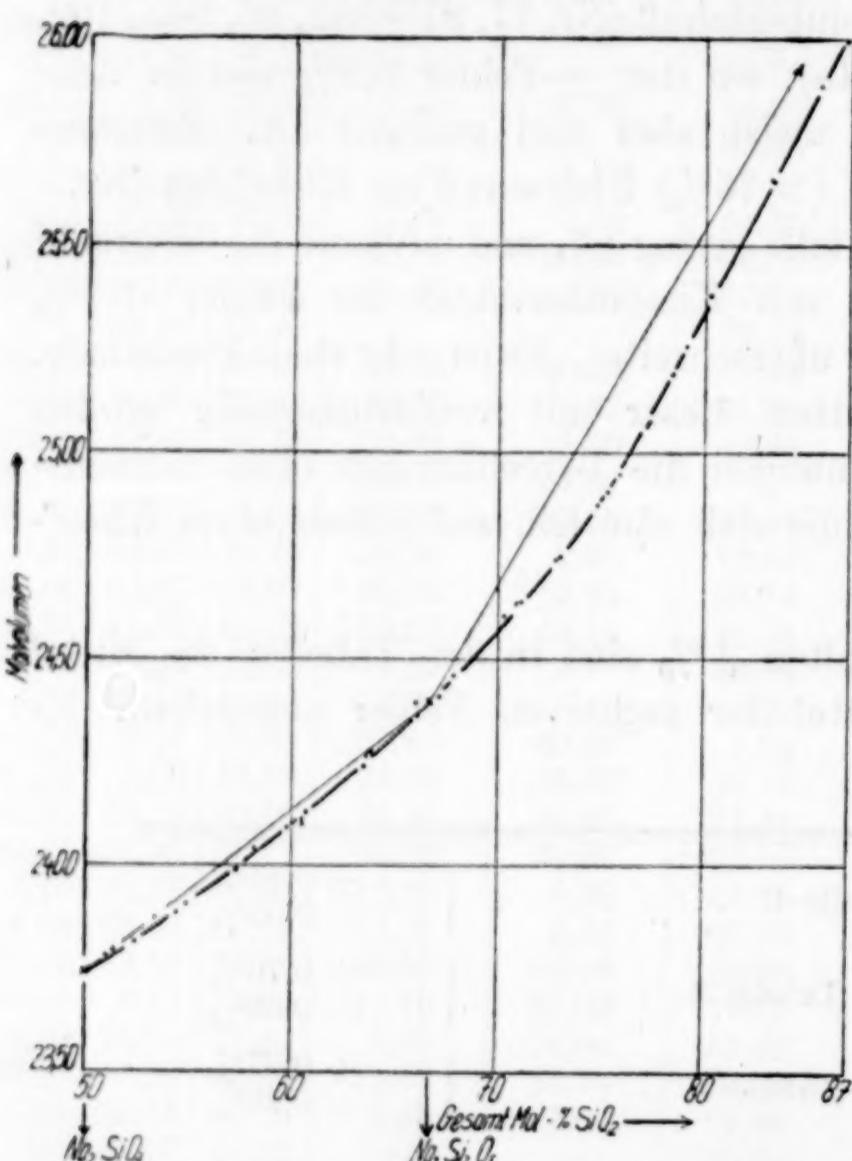


Abb. 1. Molvolumina von $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Gläsern
Vgl. Tabelle 1

„Kieselsäureeffekt“ bezeichnen. In der physikalischen Chemie der Gläser, wie auch sonst, wird immer wieder die Frage erörtert, ob sich eine beobachtete Kurve in Gerade aufteilen lässt bzw. ob sie Knicke aufweist. Die Aufteilbarkeit ist selbstverständlich einwandfrei und mit beliebiger Genauigkeit möglich, wenn man nur die Geraden entsprechend klein wählt. So haben die amerikanischen Autoren ihre Beobachtungsreihe durch 4 Gerade dargestellt, d. h. die Gesamtkurve durch 8 empirische Konstanten, durch welche Interpolation der Anschluß an die Genauigkeit der Versuchsergebnisse erzielt wurde. Wenn es sich aber nicht um eine rechnerische Dar-

stellung, sondern um eine chemische Deutung der Ergebnisse handelt, ist es praktischer, eine sinnvoll erscheinende Annahme zugrunde zu legen und zuzusehen, wie weit sich diese der Beobachtung anpaßt. Wie man sieht, wird die Unterteilung in Na_2SiO_3 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ der Wirklichkeit noch weitgehend gerecht. Um die im saueren Gebiet gefundenen Volumwerte zu deuten, reicht es aber nicht aus, diese Gläser lediglich als Gemische von Disilikat und Kieselglas aufzufassen. Die Präzisionsmessungen haben unseren Ansatz somit zwar nicht als unzuständig, wohl aber für gewisse Gläser als verfeinerungsbedürftig erwiesen und das war nicht sehr merkwürdig.

II. Die Molrefraktion als additive Größe

§ 1. Zur Ableitung der äquivalenten Molrefraktion, $\text{MR}_{\text{gef.}}$, aus dem Brechungsindex $N_{\text{gef.}}$, benutzten wir zunächst die beiden hierfür bekannten Ansätze, den nach GLADSTONE: $\text{MR}_{\text{gef.}} = (N_{\text{gef.}} - 1) \cdot \text{MV}_{\text{gef.}}$ und den nach LORENZ-LORENTZ: $\text{MR}'_{\text{gef.}} = \left(\frac{N_{\text{gef.}}^2 - 1}{N_{\text{gef.}}^2 + 2} \right) \cdot \text{MV}_{\text{gef.}}$.

Aber in unserem Bereich (vgl. z. B. Tabelle 4 und 5) fand sich nirgends eine systematische Bevorzugung einer dieser Formeln; die Fehler blieben sich praktisch gleich. Wir wählten daher zur Berechnung der Gläser die einfachere, GLADSTONE'sche Gleichung und nur (vgl. das Schlußkapitel der Abhandlung) zum Vergleiche mit anderen Refraktionsinkrementen die nach LORENZ-LORENTZ erhaltenen Werte. Eine technische Schwierigkeit liegt darin, daß ältere Messungsreihen die Zusammensetzung der Stoffe und ihre Dichten nicht mit derselben Genauigkeit geben, wie die Brechungsindices, man also Werte verschiedenen Gewichtes zu verquicken hat. Um so entscheidender sind die Präzisionsuntersuchungen aus Washington, die überall vierzifferige, für N und d bei den Messungen des Bureau of Standards sogar fünfzifferige Werte geben. Die Brechungsindices von Kaliumdisilikatglas und Bleimetasilikatglas waren nicht bekannt. L. SCHRADER-TRAEGE bestimmt sie nach der Prismenmethode wie folgt:

	% Metalloxyd		Zur Entspannung getempert bei	N_D	Bemerkung
	gef.	ber.			
$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. .	43,63	43,96 K_2O	470°	$1,5078 \pm 0,0003$	geschliffen und poliert unter Öl
PbSiO_3 . .	78,68	78,80 PbO	360°	$1,9007 \pm 0,0002$	—

Die Molrefraktionen des Kieselglases und der glasigen Silikate sind in der folgenden Zusammenstellung der Glasgrundstoffe abgeleitet:

Glasgrundstoffe

	Äquival. Molvolum. gef.	N_D gef.	Autor	Äquivalente $MR_{\text{gef.}}$ (GLADSTONE)
SiO_2 -Glas	27,25	1,4588	TILTON u. TOOL, Bur. Standards J. Res. 3 (1929), 619	12,502
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	24,40	1,5053 ¹⁾	extrapoliert nach FAICK u. FINN, Bur. Standards J. Res. 6 (1931), 993	12,329
Na_2SiO_3	23,74	1,5166		12,264
$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	27,87	1,495	GORANSON, KRACEK, Journ. phys. Chem. 36 (1932), 913	13,79 ₆
$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	28,88	1,5078	L. SCHRADER-TRAEGER	14,665
CaSiO_3	20,0	1,628	ESCOLA, Am. Journ. Science [5] 4 (1922), 331	12,56
PbSiO_3	24,27	1,9007	L. SCHRADER-TRAEGER	21,860
Li_2SiO_3	17,3	1,557	KRACEK, Journ. phys. Chem. 34 (1930), 2641	9,64

§ 2. Bei der Auswertung der Molrefraktionen dieser Stoffe und der Gläser, die sie enthalten, sowie auch der Tonerde- und Boratgläser, fand sich der Satz: „Die Molrefraktion einfacher Gläser ist eine eindeutig und streng additive Größe“. „Streng“ will sagen, daß die Fehler unter Zugrundelegung von Präzisionsmessungen 0,1—0,2% selten überschreiten; „eindeutig“ soll ausdrücken, daß eine Kenntnis von Konstitution, Koordination oder Packung zur additiven Berechnung der Molrefraktionen nicht benötigt wird, sondern nur die Analyse, und daß eine systematische Zuordnung der genannten Fehler zu einer Variation der Konstitution bisher nicht mit Sicherheit in Erscheinung trat. Den Beweis unseres Satzes gibt die Ableitung der Refraktionsinkremente der Einzeloxide aus den Molrefraktionen der Glasgrundstoffe und die Berechnung der Molrefraktionen der Gläser sehr verschiedener Zusammensetzung aus diesen Refraktionsinkrementen.

Wie sich ergab, ist das Refraktionsinkrement von SiO_2 , das sich aus Natriummetasilikat und Natriumdisilikat ableitet, von dem aus Kaliumtetrasilikat und -disilikat nicht wesentlich verschieden und beide unterscheiden sich nicht wesentlich von der Molrefraktion

¹⁾ 1,5057 gemessen von L. SCHRADER-TRAEGER.

des Kieselglasses selbst. In dieser Konstanz des Refraktionsvermögens des Siliciumdioxydes liegt der wesentliche, vereinfachende Unterschied gegenüber der Raumchemie der Gläser, die durch den Unterschied der Raumbeanspruchung von Kieselglas und gebundenem SiO_2 bestimmt wurde. Ebenfalls unabhängig von der Herleitung ergibt sich aus Disilikat und Metasilikat das Refraktionsinkrement des Na_2O und entsprechend aus Tetra- und Disilikat das Refraktionsinkrement des K_2O . Die Herleitung ist für SiO_2 , Na_2O und K_2O in der folgenden Übersicht gegeben:

Ableitung der Refraktionsinkremente von SiO_2 , Na_2O und K_2O

	SiO_2 -Inkrement		Na_2O -Inkrement		K_2O -Inkrement
Diff. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ $3 \cdot 12,329 - 2 \cdot 12,264$	12,459	Diff. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5/2\text{SiO}_2$ $3 \cdot 12,329 - 2 \cdot 12,48$	12,03	Diff. $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9/4\text{SiO}_2$ $5 \cdot 13,796 - 4 \cdot 12,48$	19,06
Diff. $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9/\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ $5 \cdot 13,796 - 3 \cdot 14,665$	12,493	Diff. $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2$ $2 \cdot 12,264 - 12,48$	12,05	Diff. $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5/2\text{SiO}_2$ $3 \cdot 14,665 - 2 \cdot 12,48$	19,04
SiO_2 -Glas	12,502		12,04		19,05
	12,48				

Wie man sieht, sind somit die Molrefraktionen dieser vier glasigen Silikate und des Kieselglasses selbst durch drei Inkremente bestimmt und, wie die nachfolgenden Tabellen zeigen, darüber hinaus die Molrefraktionen sämtlicher natrium- oder kaliumhaltiger Kieselgläser. In der Raumchemie der Gläser mußte man sich über eine stoffliche Unterteilung der Gläser schlüssig werden; das Problem der Unterteilung nach Glasbestandteilen fällt hier weg. Zur Berechnung der Molrefraktionen sämtlicher in den folgenden Tabellen behandelter Alkali-, Kalk, Blei- und Tonerdegläser genügen die sechs Inkremente für die nachstehend genannten Oxyde:

	SiO_2 -Glas	Na_2O	K_2O	CaO	PbO	Al_2O_3 ¹⁾	Li_2O
Refraktionsinkrement MR (GLADSTONE)	12,48	12,04	19,05	12,64	31,24	21,24	6,8

und die analytisch ermittelten Molprozente a_1 , a_2 usw. in der Formel:

$$\text{MR}_{\text{ber.}} = \frac{a_1 \text{MR}_1 + a_2 \text{MR}_2 + \dots}{100}$$

¹⁾ Über die Ableitung vgl. § 3 dieses Kapitels.

§ 3. In den folgenden Tabellen ist die Zusammensetzung der Gläser nur dann angegeben, wenn sie sich in den Tabellen 1—3 nicht findet. Die Präzisionsmessungen des Bureau of Standards am Natron-Kieselglas und Natron-Kalk-Kieselglas sind in Tabelle 4 und 5 ausgewertet:

Tabelle 4
Molrefraktionen von $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Gläsern¹⁾
C. A. FAICK u. A. N. FINN, Bur. Stand. J. Res. 6 (1931), 993

Nr.	N_D	Molekularrefraktion nach GLADSTONE			$\Delta \%$ nach LORENZ- LORENTZ	Nr.	N_D	Molekularrefraktion nach GLADSTONE			$\Delta \%$ nach LORENZ- LORENTZ
		gef.	ber.	$\Delta \%$				gef.	ber.	$\Delta \%$	
1	1,5163 (12,27) ²⁾	12,26	-0,1	-0,2		12	1,5021	12,35	12,35	$\pm 0,0$	+0,1
2	1,5146 (12,26)	12,27	+0,1	$\pm 0,0$		13	1,5014	12,35	12,35	$\pm 0,0$	+0,1
3	1,5150 (12,29)	12,27	-0,2	-0,2		14	1,5015	12,36	12,35	-0,1	+0,1
4	1,5137 12,29	12,28	-0,1	-0,1		15	1,4993	12,35	12,36	+0,1	+0,1
5	1,5112 12,29	12,30	-0,1	$\pm 0,0$		16	1,4965	12,39	12,37	-0,2	$\pm 0,0$
6	1,5099 12,30	12,32	+0,2	$\pm 0,0$		17	1,4925	12,41	12,38	-0,2	-0,1
7	1,5076 12,31	12,32	+0,1	+0,1		18	1,4912	12,41	12,39	-0,2	-0,1
8	1,5075 12,32	12,32	$\pm 0,0$	+0,1		19	1,4898	12,43	12,39	-0,3	-0,3
9	1,5055 12,33	12,33	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$		20	1,4851	12,45	12,41	-0,3	-0,4
10	1,5055 12,31	12,33	+0,2	+0,2		21	1,4790	12,45	12,42	-0,2	-0,35
11	1,5042 12,33	12,34	+0,1	+0,1						+0,10	+0,09
										-0,15	-0,17

Die mittleren Fehler betragen:

	$\Delta \%$	Zusammensetzung in Mol-%
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Gläser; Tabelle 4 . . .	+ 0,10 - 0,15	51—87% SiO_2
$\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Gläser; Tabelle 5 . .	+ 0,08 - 0,12	53—81% SiO_2 ; 42—12% Na_2O ; 16—3% CaO

Somit sind die Fehler in Tabelle 4 und 5 sehr gering und zwar überwiegend negativ. Von einer Systematik im Gange der Fehler

¹⁾ Die Zusammensetzungen von Nr. 1—3 betragen in Mol-%:

Nr.	1	2	3
SiO_2	50,83	52,05	52,94
Na_2O	49,17	47,95	47,06

Die Zusammensetzungen und Dichten der übrigen Gläser finden sich in Tabelle 1.

²⁾ Geklammert, weil Dichten nicht bekannt und daher $\text{MR}_{\text{gef.}}$ mit Hilfe von $\text{MV}_{\text{ber.}}$ ausgedrückt werden mußte; da es sich aber hier um Gläser handelt, bei denen $\text{MV}_{\text{ber.}}$ mit $\text{MV}_{\text{gef.}}$ innerhalb $0,1\%$ übereinstimmt (vgl. Tabelle 1), ist das zulässig.

Tabelle 5

Molrefraktionen von $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Gläsern¹⁾

C. A. FAICK und A. N. FINN, Bur. Stand. J. Res. 6 (1931), 993

Nr.	N_D	Molekularrefraktion nach GLADSTONE			$\Delta \%$ nach LORENZ- LORENTZ	Nr.	N_D	Molekularrefraktion nach GLADSTONE			$\Delta \%$ nach LORENZ- LORENTZ
		gef.	ber.	$\Delta \%$				gef.	ber.	$\Delta \%$	
22	1,5234	(12,31)	12,30	- 0,1	- 0,2	33	1,5110	12,36	12,36	± 0,0	± 0,0
23	1,5391	12,36	12,36	± 0,0	- 0,1	34	1,5230	12,41	12,40	- 0,1	- 0,1
24	1,5320	12,35	12,35	± 0,0	- 0,1	35	1,5145	12,40	12,39	- 0,1	- 0,1
25	1,5238	12,31	12,34	+ 0,2	+ 0,15	36	1,5265	12,45	12,44	- 0,1	- 0,1
26	1,5170	12,33	12,32	- 0,1	± 0,0	37	1,5060	12,40	12,39	- 0,1	- 0,1
27	1,5395	12,39	12,40	+ 0,1	- 0,1	38	1,5182	12,47	12,43	- 0,3	- 0,2
28	1,5320	12,39	12,40	+ 0,1	- 0,1	39	1,5211	12,47	12,45	- 0,2	- 0,3
29	1,5360	12,41	12,41	± 0,0	- 0,1	40	1,5138	12,44	12,43	- 0,1	- 0,3
30	1,5230	12,37	12,38	+ 0,1	± 0,0	41	1,5003	12,44	12,42	- 0,2	- 0,3
31	1,5167	12,36	12,37	+ 0,1	± 0,0	42	1,4939	12,45	12,42	- 0,2	- 0,4
32	1,5288	12,41	12,41	± 0,0	- 0,1					+ 0,08	+ 0,05
										- 0,12	- 0,15

könnte höchstens insofern gesprochen werden, als mit wachsendem Kieselgehalte die Fehler im allgemeinen negativ größer werden.

In Tabelle 6 sind die Molrefraktionen von 167 Gläsern, die in der Geological Survey gemessen wurden, berechnet. Es ließen sich hier auch die stärker basischen Gläser heranziehen; denn die Refraktionsberechnung braucht das Volumen nicht. Das Gesamtmittel der fast ausnahmslos negativen Fehler liegt bei $-0,2\%$, die Streuung bei $+0,08$ bis $-0,22\%$. Man könnte hier den Versuch machen, im Gange der Fehler etwas Systematisches zu entdecken. Im stark saueren Gebiet (etwa 95—66 Mol-% SiO_2) ist der Fehler etwa $-0,15$ bis $-0,2\%$; im mittleren Gebiet etwa $-0,15$ bis $-0,1\%$; in kieselarmen Gläsern wird er merklich größer. Man könnte durch Angleichung unserer Inkremente die mittleren Abweichungen noch verkleinern, aber das wäre ein willkürlicher Eingriff. Die Fehler sind an sich schon klein genug, um die Merkwürdigkeit in das rechte Licht zu stellen, die darin besteht, daß eine Reihe von 167 Versuchen, die stofflich von 95—37 Mol-% SiO_2 variiert und die auf Messungen von dreierlei Art (Analyse, Dichte, Brechungsindex) beruht, zur Berechnung nur dreier Konstanten, der Inkremente von SiO_2 , Na_2O CaO bedarf, die zudem nicht der Reihe selbst entnommen sind, sondern allgemeine Gültigkeit haben.

¹⁾ Zusammensetzungen und Dichten von Nr. 23 an finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 6

Molrefraktionen von $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Gläsern¹⁾

G. W. MOREY u. H. E. MERWIN, Journ. opt. Soc. America 22 (1932), 632

Nr.	N_D	Molekularrefraktion			Nr.	N_D	Molekularrefraktion		
		gef.	ber.	$\Delta \%$			gef.	ber.	$\Delta \%$
1	1,465 ₅	12,50	12,46	-0,3	49	1,515 ₅	12,41	12,40	-0,1
1a	1,474	12,47	12,44	-0,2	50	1,537 ₅	12,49	12,46	-0,2
2	1,483	12,52	12,47	-0,4	50a	1,549	12,52	12,50	-0,2
2a	1,480 ₅	12,48	12,46	-0,2	51	1,502	12,37	12,35	-0,2
3a	1,486	12,46	12,44	-0,2	52	1,544	12,50	12,47	-0,2
3b	1,490 ₅	12,49	12,46	-0,2	53	1,513	12,40	12,38	-0,2
4	1,481	12,44	12,41	-0,2	54	1,533 ₅	12,47	12,45	-0,2
5	1,498 ₅	12,50	12,45	-0,4	55	1,531 ₅	12,46	12,44	-0,2
6	1,507	12,50	12,47	-0,2	56	1,533 ₅	12,46	12,44	-0,2
7	1,490	12,43	12,39	-0,3	57	1,516	12,41	12,39	-0,2
8	1,503 ₅	12,46	12,41	-0,4	58	1,513	12,38	12,38	±0,0
9	1,511	12,46	12,44	-0,2	59	1,531	12,46	12,44	-0,2
10	1,510	12,46	12,43	-0,2	60	1,513 ₅	12,41	12,38	-0,2
11	1,517	12,45	12,44	-0,1	60a	1,514	12,39	12,38	-0,1
12	1,523	12,48	12,47	-0,1	61	1,528 ₅	12,45	12,43	-0,2
13	1,506	12,41	12,41	±0,0	62	1,513 ₅	12,37	12,38	+0,1
14	1,527 ₅	12,51	12,48	-0,2	63	1,552 ₅	12,52	12,50	-0,2
15	1,509	12,41	12,41	±0,0	64	1,526 ₅	12,41	12,41	±0,0
16	1,533	12,47	12,49	+0,2	65	1,527	12,43	12,41	-0,2
17	1,512	12,43	12,42	-0,1	66	1,541 ₅	12,47	12,45	-0,2
18	1,497 ₅	12,40	12,37	-0,2	67	1,518 ₅	12,39	12,38	-0,1
19	1,497 ₅	12,39	12,37	-0,2	68	1,525 ₅	12,41	12,40	-0,1
20	1,512 ₅	12,43	12,42	-0,1	69	1,532	12,44	12,42	-0,2
21	1,517	12,45	12,43	-0,2	70	1,564 ₅	12,53	12,51	-0,2
22	1,519	12,44	12,44	±0,0	71	1,538	12,44	12,43	-0,1
(23)	1,525	12,10	12,46	+3!)	72	1,563	12,52	12,50	-0,2
24	1,517	12,45	12,43	-0,2	73	1,549	12,48	12,46	-0,2
25	1,517 ₅	12,44	12,43	-0,1	74	1,526 ₅	12,42	12,40	-0,2
27	1,534 ₅	12,50	12,49	-0,1	76	1,537	12,44	12,42	-0,2
28	1,532 ₅	12,53	12,49	-0,3	77	1,506	12,33	12,33	±0,0
29	1,524	12,48	12,45	-0,2	78	1,540	12,45	12,43	-0,2
30	1,513 ₅	12,42	12,41	-0,1	79	1,538	12,45	12,42	-0,2
31	1,508 ₅	12,41	12,40	-0,1	81	1,538	12,44	12,42	-0,2
33	1,522	12,46	12,44	-0,2	82	1,559	12,45	12,48	+0,2
34	1,521	12,45	12,43	-0,2	83	1,542 ₅	12,46	12,44	-0,2
36	1,535	12,51	12,48	-0,2	84	1,533 ₅	12,42	12,41	-0,1
37	1,526	12,48	12,45	-0,2	85	1,559	12,50	12,48	-0,2
38	1,526	12,48	12,44	-0,3	87	1,511	12,34	12,34	±0,0
39	1,519 ₅	12,45	12,43	-0,2	87a	1,507 ₅	12,34	12,32	-0,2
40	1,505	12,39	12,38	-0,1	88	1,513	12,34	12,34	±0,0
41	1,509 ₅	12,41	12,39	-0,2	88a	1,507	12,32	12,32	±0,0
42	1,525 ₅	12,47	12,44	-0,2	89	1,524	12,39	12,38	-0,1
42a	1,508	12,41	12,39	-0,2	90	1,553	12,46	12,47	+0,1
43	1,518	12,44	12,42	-0,2	92	1,569 ₅	12,49	12,49	±0,0
44	1,500 ₅	12,38	12,36	-0,2	93	1,590 ₅	12,58	12,54	-0,3
45	1,533	12,48	12,46	-0,2	94	1,580 ₅	12,55	12,51	-0,3
46	1,538 ₅	12,50	12,48	-0,2	95	1,570 ₅	12,51	12,49	-0,2
47	1,514	12,40	12,40	±0,0	96	1,509 ₅	12,32	12,31	-0,1
48	1,522	12,43	12,42	-0,1	96a	1,529 ₅	12,37	12,37	±0,0

¹⁾ Zusammensetzungen und Dichten von Nr. 1—134 a finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Nr.	N_D	Molekularrefraktion			Nr.	N_D	Molekularrefraktion		
		gef.	ber.	$\Delta\%$			gef.	ber.	$\Delta\%$
97	1,571	12,48	12,48	± 0,0	119	1,567	12,45	12,43	- 0,2
98	1,581 ₅	12,54	12,50	- 0,3	120	1,610 ₅	12,56	12,53	- 0,2
(98a)	1,511	11,86	12,54	- 6!)	121	1,610	12,59	12,53	- 0,5
99	1,560	12,45	12,45	± 0,0	122a	1,552 ₅	12,41	12,39	- 0,2
100	1,553 ₅	12,41	12,43	+ 0,2	122b	1,531	12,35	12,32	- 0,2
101	1,591	12,56	12,52	- 0,3	122c	1,574 ₅	12,48	12,44	- 0,3
101a	1,523 ₅	12,35	12,34	- 0,1	123	1,550 ₅	12,39	12,37	- 0,2
102	1,580	12,51	12,49	- 0,2	124	1,599 ₅	12,53	12,50	- 0,2
103	1,542 ₅	12,42	12,39	- 0,2	125	1,629 ₅	12,61	12,56	- 0,4
104	1,563	12,41	12,45	+ 0,3	126	1,598 ₅	12,54	12,50	- 0,3
105	1,542 ₅	12,39	12,38	- 0,1	126a	1,567 ₅	12,44	12,42	- 0,2
106	1,571	12,47	12,46	- 0,1	127	1,584	12,50	12,46	- 0,3
107	1,612	12,58	12,55	- 0,2	128a	1,589 ₅	12,50	12,48	- 0,2
107a	1,531	12,37	12,35	- 0,2	129	1,603	12,53	12,50	- 0,2
108	1,555	12,42	12,42	± 0,0	130	1,584	12,48	12,46	- 0,2
109	1,514	12,30	12,29	- 0,1	131	1,543 ₅	12,36	12,35	- 0,1
110	1,559 ₅	12,43	12,42	- 0,1	131a	1,568 ₅	12,43	12,42	- 0,1
111	1,590	12,51	12,50	- 0,1	131b	1,540 ₅	12,33	12,34	+ 0,1
112	1,577	12,49	12,46	- 0,2	132	1,517	12,30	12,27	- 0,2
113	1,536 ₅	12,38	12,35	- 0,2	132a	1,604	12,55	12,51	- 0,3
114	1,602 ₅	12,57	12,52	- 0,4	132b	1,576	12,46	12,44	- 0,2
115	1,606 ₅	12,59	12,53	- 0,5	133	1,550	12,36	12,36	± 0,0
116	1,521 ₅	12,33	12,30	- 0,2	134	1,560 ₅	12,42	12,39	- 0,2
117	1,529	12,36	12,33	- 0,2	134a	1,549 ₅	12,39	12,36	- 0,2
118	1,543 ₅	12,40	12,37	- 0,2					

Nr.	Zusammensetzung in Mol-%			Dichte	N_D	Molekularrefraktion		
	Na ₂ O	CaO	SiO ₂			gef.	ber.	$\Delta\%$
135	25,76	25,03	49,21	2,710	1,566	12,44	12,41	- 0,2
136	4,98	47,22	47,80	2,867	1,620 ₅	12,61	12,53	- 0,5
137a	28,90	22,37	48,73	2,697	1,561	12,42	12,39	- 0,2
138	6,97	46,10	46,93	2,859	1,616 ₅	12,59	12,52	- 0,6
139	-	52,91	47,09	2,918	1,635	12,61	12,57	- 0,3
140	51,27	-	48,73	2,575	1,518	12,28	12,25	- 0,2
141	16,13	37,32	46,55	2,794	1,594 ₅	12,53	12,47	- 0,5
142	39,65	13,25	47,10	2,654	1,544 ₅	12,37	12,33	- 0,3
143	7,51	46,98	45,51	2,863	1,616 ₅	12,56	12,57	+ 0,1
144	35,33	18,48	46,19	2,681	1,555	12,42	12,35	- 0,6
145	43,70	9,77	46,55	2,630	1,539	12,40	12,30	- 0,8
146	43,46	10,86	45,68	2,640	1,540 ₅	12,38	12,31	- 0,6
147	8,72	47,22	44,06	2,874	1,619	12,57	12,52	- 0,4
148	13,69	42,08	44,23	2,837	1,606 ₅	12,54	12,49	- 0,4
149	4,49	51,85	43,66	2,902	1,630 ₅	12,62	12,54	- 0,7
150	33,71	21,37	44,92	2,703	1,562	12,45	12,37	- 0,7
151	21,55	34,26	44,19	2,784	1,587 ₅	12,47	12,44	- 0,2
152	-	57,51	42,49	2,953	1,645 ₅	12,63	12,57	- 0,5
155	25,65	34,03	40,32	2,800	1,587	12,41	12,42	+ 0,1
(156)	37,53	24,98	37,49	2,742	1,574 ₅	12,53	12,36	- 1,4!)
						+ 0,08		
						- 0,22		

Aus einer etwas älteren Versuchsperiode stammen die Messungen von PEDDLE an Kali-Kalk-Kieselgläsern und Natron-Kali-Kalk-Kieselgläsern (Tabelle 7 und 8). Die Variation des Kaliumoxydes geht von 28 bis 12,5 bzw. von 14 bis 6 Mol-%, die des Kalkes von 25 bis 3 Mol-%. Die Fehler in Tabelle 7 sind fast durchweg positiv und betragen im Mittel 0,5%; die mittleren Fehler in Tabelle 8 betragen + 0,28 bzw. - 0,4%. Diese etwas stärkere Streuung dürfte wohl damit zusammenhängen, daß damals die extreme Genauigkeit der in Tabelle 4 und 5 berechneten Glasreihen noch nicht erreicht war.

Aber für tonerdehaltige Gläser liegt noch eine sehr genaue Messungsreihe des Bureau of Standards vor (Tabelle 9). Zur Auswertung braucht man die Molrefraktion von Al_2O_3 , die nur der vorliegenden Messungsreihe entnommen werden konnte, dergestalt, daß man die gefundenen Molrefraktionen um die bekannten Inkremente für SiO_2 und Na_2O verkleinerte, wobei nur tonerdereichen Proben ein Gewicht beigelegt werden durfte. Als sehr gutes Mittel der Inkremente fand sich **21,24**. Wenn man mit dem genannten Wert, dem einzigen, der zur Auswertung der Messungsreihe außer den allgemein zuständigen für Na_2O und SiO_2 nötig ist, rechnet, findet man einen ausgezeichneten Anschluß an die Beobachtung. Der Minusfehler - 0,07% hebt sich mit dem Plusfehler + 0,06% nahezu auf; die Streuung liegt, wie man sieht, in den Hundertstel Prozenten; eine Systematik der Fehler besteht schwerlich.

Bei dieser Gelegenheit wurde die Reihe auch raumchemisch ausgewertet, obwohl das zur Berechnung der Molrefraktionen nicht nötig ist. Das Ergebnis war das gleiche, wie bei anderen Gläsern: beim Fehlen von Kieselüberschuß ist die Übereinstimmung befriedigend; aber im kieselreichen Gebiet überschreiten die berechneten Werte die beobachteten um mehrere Zehntel bis zu 1%. Das empirisch gefundene Rauminkrement für Al_2O_3 im Glase ist **39,0**.

§ 4. Hiermit ist die Zuständigkeit unseres Satzes von der Additivität der Molrefraktionen der Gläser gezeigt. Es gibt vornehmlich noch drei andere Gebiete, die von einem Refraktionssatz ähnlicher Einfachheit beherrscht werden: Flüssigkeitsmischungen, in denen die Partner ohne gegenseitige Einwirkung sind, äußerst verdünnte Elektrolytlösungen, organische Stoffe. An Exaktheit reiht sich die Additivität bei den Gläsern den besten Fällen aus jenen drei Gebieten an. In ihrer Wesensart stehen die Gläser einigermaßen für sich; wenn man sie als Lösungen ansprechen wollte, so sind es doch sicherlich keine verdünnten Lösungen; den mechanischen Mischungen stehen sie um deswillen fern, weil sie Gebilde sind, deren Partner

Tabelle 7
Molrefraktionen $K_2O-CaO-SiO_2$ -Gläsern
C. J. PEDDLE, Journ. Soc. Glass Techn. 4 (1920), 46

Nr.	Zusammensetzung in Mol.-%			Dichte	N_D	Molekularrefraktion		
	SiO_2	K_2O	CaO			gef.	ber.	$\Delta\%$
167 A	69,0	27,6	3,4	2,488	1,5125	14,25	14,30	+0,3 ₅
	B	66,6	26,7	6,7	1,5179	14,19	14,24	+0,3 ₅
	C	64,5	25,8	9,7	1,5229	14,12	14,19	+0,5
	D	62,5	25,0	12,5	1,5277	14,04	14,14	+0,7
	E	58,9	23,5	17,6	1,5379	13,97	14,05	+0,6
	F	55,6	22,2	22,2	1,5415	13,74	13,97	+1,8
168 A	79,9	16,1	4,0	2,420	1,5011	13,53	13,54	+0,1
	B	76,9	15,4	7,7	1,5081	13,47	13,50	+0,2
	C	74,1	14,8	11,1	1,5151	13,44	13,47	+0,2
	D	71,4	14,3	14,3	1,5223	13,42	13,44	+0,2
	E	66,7	13,3	20,0	1,5355	13,39	13,39	±0,0
	F	62,5	12,5	25,0	1,5491	13,40	13,34	-0,4 ₅
								+0,48
								-0,30

Tabelle 8

Molrefraktionen von $Na_2O-K_2O-CaO-SiO_2$ -Gläsern
C. J. PEDDLE, Journ. Soc. Glass Techn. 4 (1920), 59

Nr.	Zusammensetzung in Mol.-%				Dichte	N_D	Molekularrefraktion		
	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO			gef.	ber.	$\Delta\%$
169 A	69,0	13,8	13,8	3,4	2,502	1,5115	13,30	13,33	+0,2
	B	66,6	13,4	13,3	6,7	1,5186	13,28	13,31	+0,2
	C	64,5	12,9	12,9	9,7	1,5255	13,24	13,29	+0,4
	D	62,5	12,5	12,5	12,5	1,5314	13,23	13,27	+0,3
	E	58,8	11,8	11,8	17,6	1,5428	13,18	13,23	+0,4
	F	55,6	11,1	11,1	22,2	1,5514	13,11	13,20	+0,7
170 A	79,9	8,1	8,0	4,0	2,415	1,4992	12,98	12,98	±0,0
	B	76,9	7,7	7,7	7,7	1,5086	13,02	12,96	-0,5
	C	74,1	7,4	7,4	11,1	1,5177	13,02	12,95	-0,5
	D	71,4	7,2	7,1	14,3	1,5253	12,92	12,94	+0,2
	E	66,7	6,7	6,6	20,0	1,5401	12,91	12,92	+0,1
	F	62,5	6,3	6,2	25,0	1,5528	12,88	12,90	+0,2
								+0,28	
								-0,4	

sich entweder als Ionen im elektrochemischen Gegensatz befinden, oder durch Atombindungen vereinigt sind. Am ehesten vergleichbar scheinen die organischen Verbindungen; aber da handelt es sich um geschlossene Moleküle.

Hier bleibt übrig, noch drei Einzelfragen zu behandeln: die Berechnung des Brechungsexponenten, die Berechnung von Bleigläsern und die von borsäurehaltigen Gläsern.

Tabelle 9

Molrefraktionen und Molvolumina von $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläsern
 C. A. FAICK, I. C. YOUNG,
 D. HUBBARD u. A. N. FINN, Bur. Stand. J. Res. 14 (1935), 133

Nr.	Zusammensetzung in Mol-%								Molvolumen			Molrefraktion		
	nach Oxyden			nach Verbindungen					gef.	ber.	$\Delta\%$	gef.	ber.	$\Delta\%$
	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Na_2SiO_3	SiO_2	Al_2O_3							
101	51,68	46,59	1,73	15,27	83,00	—	1,73	24,091	24,105	+0,06	12,436	12,427	-0	
102	52,79	42,91	4,30	29,64	66,06	—	4,30	24,589	24,592	+0,01	12,673	12,668	-0	
103	53,02	42,86	4,12	30,48	65,40	—	4,12	24,570	24,570	±0,00	12,666	12,652	-0	
104	53,66	40,39	5,95	39,81	54,24	—	5,95	24,924	24,911	-0,05	12,836	12,824	-0	
105	52,73	44,29	2,98	25,32	71,70	—	2,98	24,347	24,362	+0,06	12,556	12,546	-0	
106	58,24	35,66	6,10	67,74	26,16	—	6,10	25,139	25,118	-0,08	12,861	12,857	-0	
107	57,89	37,85	4,26	60,12	35,62	—	4,26	24,774	24,787	+0,06	12,684	12,687	+0	
108	58,62	35,37	6,01	69,75	24,24	—	6,01	25,141	25,121	-0,08	12,847	12,851	-0	
109	57,21	41,04	1,75	48,51	49,74	—	1,75	24,281	24,327	+0,19	12,456	12,453	-0	
110	57,76	39,30	2,94	55,38	41,68	—	2,94	24,522	24,554	+0,13	12,565	12,565	+0	
111	63,61	30,29	6,10	90,87	—	3,03	6,10	25,385	25,377	-0,03	12,875	12,881	+0	
112	62,60	34,44	2,96	84,48	12,56	—	2,96	24,755	24,749	-0,02	12,595	12,588	-0	
113	62,19	36,11	1,70	78,24	20,06	—	1,70	24,479	24,516	+0,16	12,465	12,470	-0	
114	61,79	37,56	0,65	72,69	26,66	—	0,65	24,260	24,319	+0,24	12,358	12,372	-0	
115	63,99	30,07	5,94	90,21	—	3,85	5,94	25,362	25,377	+0,06	12,859	12,868	+0	
116	63,32	32,66	4,02	91,98	4,00	—	4,02	24,973	24,961	-0,05	12,669	12,688	+0	
117	65,76	33,63	0,61	96,39	3,00	—	0,61	24,469	24,469	±0,00	12,379	12,385	+0	
118	68,43	25,40	6,17	76,20	—	17,63	6,17	25,649	25,803	+0,21	12,907	12,909	+0	
119	67,64	29,48	2,88	88,44	—	8,68	2,88	24,985	25,068	+0,33	12,615	12,603	-0	
120	69,09	25,09	5,82	75,27	—	18,91	5,82	25,624	25,789	+0,65	12,876	12,879	+0	
121	67,35	30,92	1,73	92,76	—	5,51	1,73	24,721	24,810	+0,36	12,489	12,496	+0	
122	67,25	31,30	1,45	93,90	—	4,65	1,45	24,693	24,744	+0,21	12,463	12,469	+0	
123	67,59	31,19	1,22	93,57	—	5,21	1,22	24,662	24,727	+0,26	12,454	12,450	-0	
124	69,08	28,22	2,70	84,66	—	12,64	2,70	25,042	25,154	+0,45	12,586	12,592	+0	
125	69,22	29,00	1,78	87,00	—	11,22	1,78	24,862	24,980	+0,48	12,506	12,508	+0	
126	70,61	25,26	4,13	75,78	—	20,09	4,13	25,379	25,576	+0,78	12,735	12,731	-0	
127	71,03	25,46	3,51	76,38	—	20,11	3,51	25,280	25,486	+0,82	12,655	12,675	+0	
128	70,92	28,50	0,58	85,50	—	13,92	0,58	24,725	24,881	+0,63	12,412	12,405	-0	
129	71,32	27,46	1,22	82,38	—	16,40	1,22	24,867	25,046	+0,72	12,471	12,466	-0	
130	72,30	24,75	2,95	74,25	—	22,80	2,95	25,271	25,481	+0,83	12,643	12,630	-0	
131	72,65	24,37	2,98	73,11	—	23,91	2,98	25,290	25,517	+0,90	12,645	12,634	-0	
132	72,28	26,01	1,71	78,03	—	20,26	1,71	25,003	25,227	+0,90	12,519	12,515	-0	
133	73,35	22,69	3,96	68,07	—	27,97	3,96	25,534	25,775	+0,95	12,736	12,727	-0	
134	74,38	19,87	5,75	59,61	—	34,64	5,75	25,957	26,227	+1,04	12,901	12,896	-0	
135	74,05	25,37	0,58	76,11	—	23,31	0,58	24,919	25,149	+0,92	12,420	12,419	-0	
136	75,78	21,38	2,84	64,14	—	33,02	2,84	25,501	25,756	+1,00	12,641	12,635	-0	
137	75,63	23,79	0,58	71,37	—	28,05	0,58	25,029	25,284	+1,02	12,439	12,426	-0	
138	76,35	21,85	1,80	65,55	—	32,65	1,80	25,344	25,593	+0,98	12,558	12,542	-0	
139	75,85	23,51	0,64	70,53	—	28,83	0,64	25,082	25,315	+0,93	12,441	12,433	-0	
140	76,15	22,65	1,20	67,95	—	30,85	1,20	25,221	25,454	+0,92	12,489	12,485	-0	
141	77,31	19,59	3,10	58,77	—	38,13	3,10	25,697	25,939	+0,94	12,679	12,665	-0	
142	77,49	19,59	2,92	58,77	—	38,31	2,92	25,669	25,918	+0,97	12,668	12,650	-0	
143	77,03	21,26	1,71	63,78	—	34,51	1,71	25,371	25,633	+1,03	12,556	12,536	-0	
144	78,54	20,91	0,55	62,73	—	36,72	0,55	25,276	25,527	+0,99	12,451	12,436	-0	

+0,57
-0,04

III. Einzelfragen

§ 3. Berechnung des Brechungsindex. Wie der Ansatz: $N_{\text{ber.}} = \frac{\text{MR}_{\text{ber.}}}{\text{MV}_{\text{ber.}}} + 1$ zeigt, wechselt der Fehler in $N_{\text{ber.}}$ mit dem Fehler in $\text{MR}_{\text{ber.}}$ das Vorzeichen. Weil $N \sim 1,5$ ist, wird der prozentische Fehler in $N_{\text{ber.}}$ etwa ein Drittel des prozentischen Fehlers in $\text{MV}_{\text{ber.}}$. $\text{MR}_{\text{ber.}}$ ist, wie wir sahen, ohne praktisch nennenswerten Fehler. Aber $\text{MV}_{\text{ber.}}$ kann im kieselreichen Gebiet die Wirklichkeitswerte um 1% übersteigen. Demnach werden die berechneten Brechungsindices für dieses Gebiet im Mittel um etwa 0,3% zu klein; im Gebiet ohne Kieselüberschuß, wo sich die Molvolumina ohne erheblichen Fehler berechnen ließen, betragen die Fehler in $N_{\text{ber.}}$ nur wenige Hundertstel Prozente. Diese Verhältnisse werden an den Beispielen $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Glas und $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Glas in Tabelle 10 und 11 belegt. Eine Berechnung nur aus Inkrementen ist somit für die

Tabelle 10
Brechungsindices von $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Gläsern¹⁾
C. A. FAICK u. A. N. FINN, Bur. Stand. J. Res. 6 (1932), 993

Nr.	$\text{MV}_{\text{ber.}}$	$\text{MR}_{\text{ber.}}$	Brechungsindex N_D			Brechungsindex N'_D	
			gef.	ber.	$\Delta \%$	ber. mit $\text{MR}_{\text{ber.}} \text{ u. } \text{MV}_{\text{gef.}}$	$\Delta \%$
1	23,77	12,26	1,5163	1,5157	- 0,04	—	—
2	23,82	12,27	1,5146	1,5151	+ 0,03	—	—
3	23,86	12,27	1,5150	1,5142	- 0,05	—	—
4	23,94	12,28	1,5137	1,5129	- 0 05	1,5134	- 0,02
5	24,07	12,30	1,5112	1,5110	- 0,01	1,5116	+ 0,03
6	24,17	12,32	1,5099	1,5097	- 0,01	1,5107	+ 0,05
7	24,28	12,32	1,5076	1,5074	- 0,01	1,5078	+ 0,01
8	24,29	12,32	1,5075	1,5072	- 0 02	1,5077	+ 0,01
9	24,37	12,33	1,5055	1,5059	+ 0,03	1,5054	- 0,01
10	24,38	12,33	1,5055	1,5057	+ 0,01	1,5061	+ 0,04
11	24,50	12,34	1,5042	1,5037	- 0,03	1,5045	+ 0,02
12	24,71	12,35	1,5021	1,4998	- 0,15	1,5020	- 0,01
13	24,76	12,35	1,5014	1,4988	- 0,17	1,5014	± 0,00
14	24,78	12,35	1,5015	1,4984	- 0,21	1,5012	- 0,02
15	24,92	12,36	1,4993	1,4960	- 0,22	1,4996	+ 0,02
16	25,19	12,37	1,4965	1,4911	- 0,36	1,4958	- 0,05
17	25,40	12,38	1,4925	1,4874	- 0,34	1,4914	- 0,06
18	25,47	12,39	1,4912	1,4865	- 0,32	1,4905	- 0,05
19	25,56	12,39	1,4898	1,4847	- 0 34	1,4881	- 0,12
20	25,82	12,41	1,4851	1,4806	- 0,30	1,4837	- 0,09
21	26,12	12,42	1,4790	1,4755	- 0,24	1,4778	- 0,08
					+ 0,02 - 0,16	+ 0,02 - 0,05	

¹⁾ Vgl. Tabelle 1 und Tabelle 4. Die Nummern korrespondieren mit den Nummern der Tabelle 4.

Tabelle 11
Brechungsindices von $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Gläsern¹⁾
C. A. FAICK u. A. N. FINN, Bur. Stand. J. Res. 6 (1931), 993

Nr.	MV _{ber.}	MR _{ber.}	Brechungsindex N_D			Brechungsindex N'_D	
			gef.	ber.	$\Delta \%$	ber. mit MR _{ber.} u. MV _{gef.}	$\Delta \%$
22	23,52	12,30	1,5234	1,5229	- 0,03	—	—
23	22,89	12,36	1,5391	1,5400	+ 0,06	1,5393	+ 0,01
24	23,21	12,35	1,5320	1,5321	± 0,00	1,5322	+ 0,01
25	23,62	12,34	1,5238	1,5224	- 0,09	1,5248	+ 0,07
26	23,85	12,32	1,5170	1,5166	- 0,03	1,5174	+ 0,03
27	22,93	12,40	1,5395	1,5408	+ 0,08	1,5400	+ 0,03
28	23,33	12,40	1,5320	1,5315	- 0,03	1,5324	+ 0,03
29	23,23	12,41	1,5360	1,5342	- 0,12	1,5362	+ 0,01
30	23,71	12,38	1,5230	1,5221	- 0,06	1,5236	+ 0,04
31	24,00	12,37	1,5167	1,5154	- 0,09	1,5170	+ 0,02
32	23,63	12,41	1,5288	1,5252	- 0,24	1,5291	+ 0,02
33	24,29	12,36	1,5110	1,5089	- 0,14	1,5109	- 0,01
34	23,91	12,40	1,5230	1,5186	- 0,29	1,5229	- 0,01
35	24,33	12,39	1,5145	1,5092	- 0,35	1,5140	- 0,03
36	23,96	12,44	1,5265	1,5192	- 0,48	1,5263	- 0,01
37	24,69	12,39	1,5060	1,5018	- 0,28	1,5058	- 0,01
38	24,34	12,43	1,5182	1,5107	- 0,46	1,5175	- 0,05
39	24,23	12,45	1,5211	1,5138	- 0,48	1,5202	- 0,06
40	24,55	12,43	1,5138	1,5063	- 0,50	1,5128	- 0,07
41	25,13	12,42	1,5003	1,4942	- 0,41	1,4994	- 0,06
42	25,40	12,42	1,4939	1,4890	- 0,33	1,4926	- 0,09
			+ 0,06		+ 0,03		
			- 0,24		- 0,04		

Ansprüche, die Präzisionsmessungen stellen, bei Gläsern mit Kieselüberschuß wegen des systematischen Fehlers in $MV_{ber.}$ nicht tunlich; die Fehler steigen bis auf etwa 0,5%. Wohl aber läßt sich über das ganze Gebiet eine völlig einwandfreie Ableitung von N aus $MV_{gef.}$ vornehmen, will sagen, mit Hilfe des rechnerisch ermittelten Refraktionswertes eine Ableitung des Brechungsindex aus der Analyse und der Dichte des Glases: $N'_{ber.} = \frac{MR_{ber.}}{MV_{gef.}} + 1$.

Dies zeigen die letzten Spalten der Tabelle 10 und 11 unter der Überschrift „ N'_D , ber. mit $MR_{ber.}$ und $MV_{gef.}$ “; die Abweichungen der Berechnung gegenüber der Wirklichkeit liegen in den Hundertstel Prozenten. Es mag sein, daß diese Möglichkeit gelegentlich für praktische Zwecke ausgenutzt werden kann.

§ 2. Über Bleigläser. Von PEDDLE²⁾ sind die Dichten und Brechungsindices natron- bzw. kalihaltiger Bleigläser gemessen

¹⁾ Vgl. Tabelle 2 und Tabelle 5.

²⁾ C. J. PEDDLE, Journ. Soc. Glass Techn. 4 (1920), 299, 330 bzw. 310, 330.

worden. Leider sind Analysen der Gläser nicht mitgeteilt; so mögen in erster Linie Unstimmigkeiten in der Zusammensetzung es sein, die die Auswertung beeinträchtigen. Immerhin läßt sich zweierlei zeigen: erstens die Additivität der Molrefraktionen und zweitens ein bei bleireichen Gläsern auftretender Kontraktionseffekt. Vergleicht man $MR_{ber.}$ mit $MR_{gef.}$ nach dem in Kapitel II § 2 benutzten Ansatz, so ergibt sich als mittlerer Fehler in MV für:

	Nach GLADSTONE	Nach LORENZ-LORENTZ
Na ₂ O/PbO/SiO ₂ -Gläser:	+ 1,0%	+ 0,3%
	- 0,98	- 1,6
K ₂ O/PbO/SiO ₂ -Gläser:	+ 1,24	+ 0,4
	- 1,1	- 1,9

d. h. die Streuung ist etwa um das Zehnfache größer als bei den Präzisionsmessungen, aber die +- und --Fehler gleichen sich weitgehend aus. Dasselbe zeigt Abb. 2, wo beiderseits der Nullhorizontalen die Fehler in Zuordnung zum Gehalt der Gläser an PbSiO₃ aufgetragen sind. Etwaige systematische Abweichungen sind nicht deutlich. Man kann also sagen, daß innerhalb der hier wohl unzweifelhaft meßtechnisch bedingten weiten Toleranz Additivität vorliegt.

Bei der Erörterung der Molvolumina der Bleigläser handelte es sich darum, den Einfluß des Bleies möglichst rein zu erkennen, d. h. die Abweichungen, die durch einen hohen Kieselgehalt bewirkt werden, auszuschalten. Wie groß diese Abweichungen bei bleifreien Alkaligläsern sind, zeigt Tabelle 1 (S. 258). Mit dem Absolutbetrage dieser Abweichungen (Kontraktionen) wurden die beobachteten

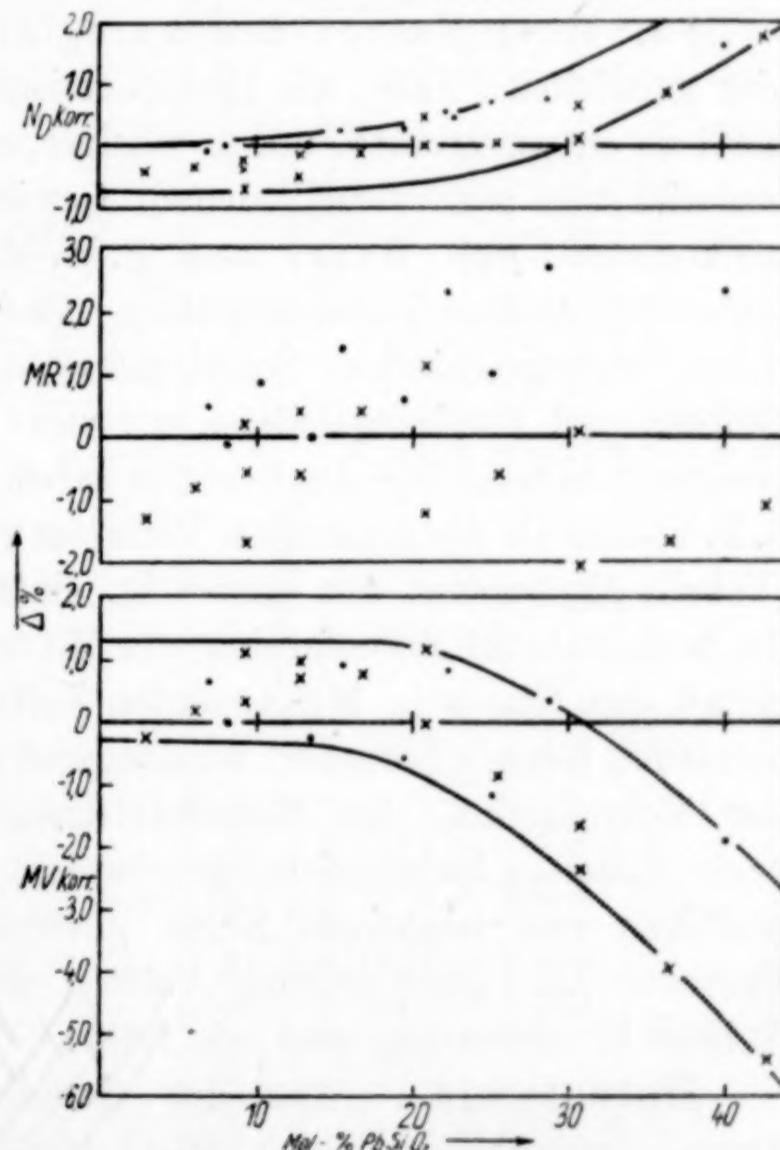


Abb. 2. Na₂O/PbO/SiO₂-Gläser
Fehler der Molrefraktionen, der Molvolumina
und der Brechungsindices
• Versuchsreihe I; × Versuchsreihe II

Volumina der Bleigläser korrigiert. Die Differenzen der so erhaltenen „ $MV_{\text{gef.}}$ (korr.)“ gegen $MV_{\text{ber.}}$ wurden in Abb. 2 eingetragen, wie soeben die Refraktionsdifferenzen. Entsprechend verfuhr man mit den Brechungsindices und erhielt „ $N_{\text{beob.}}$ (korr.)“ gegen $N_{\text{ber.}}$. Bis zu einem Gehalt von 20 Mol-% PbSiO_3 paßt Rechnung zu Befund innerhalb der hier zu stellenden Ansprüche. Bleimetasilikat-reichere Gläser zeigen in wachsendem Maße Kontraktionen. Diese Fehler in MV werden durch die Fehler entgegengesetzten Vorzeichens in N weitgehend ausgeglichen. Das Erscheinungsbild ist also in vergrößertem Maßstabe ein ähnliches, wie bei den bleifreien Gläsern: Fehler entgegengesetzten Vorzeichens im Volumen und Brechungsindex; Ausgleich in der Refraktion. Über das Ursächliche des Erscheinungsbildes bei den Bleigläsern vermögen wir aber nichts auszusagen.

§ 3. Über Natron-Borsäuregläser. Die Glastechnik bietet hier verwinkelte Fälle, die raumchemisch vorerst in einfacher Weise nicht zu entwirren sind, um so weniger, als das vorliegende Versuchsmaterial von sehr verschiedenem Gewicht ist. Deshalb ist es sehr willkommen, daß WULFF und S. K. MAJUMDAR¹⁾ eine Reihe von einfachen Natron-Borsäuregläsern unter Überwindung der erheblichen experimentellen Schwierigkeiten rein dargestellt und die Dichten und Brechungsindices mit vier- bis fünfstelliger Genauigkeit gemessen haben. Die Auswertung haben wir nach unseren Ansätzen, d. h. anders als die genannten Verfasser vorgenommen. Die Ableitung (Tabelle 12) scheint uns eindeutig, einfach und genau. Wenn man die beobachteten Molvolumina und Molrefraktionen zu dem Borsäuregehalt des Glases in Molprozenten aufträgt, ergibt sich sofort, daß hierdurch Gerade bestimmt werden, und zwar exakt. Die Berechnung der Molvolumina, der Molrefraktionen und der Brechungsindices nach diesen Linearbeziehungen weicht von der Beobachtung im positiven und negativen Sinne gleichmäßig nur um Hundertstel Prozente ab. Im einzelnen vollzog sich die Auswertung wie in Tabelle 12 angegeben und wie folgt:

Molvolumina. Aus der Geraden ergibt sich durch eine kurze Extrapolation (von 92,52 Mol-% Borax auf 100%) das Äquivalentvolumen von $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ zu **28,23**. Die Raumbeanspruchung von B_2O_3 im Glase findet man hiermit subtraktiv oder durch eine Extrapolation nach der anderen Seite zu **36,91**. Mit diesen Zahlen ergaben sich die Tabellenwerte $MV_{\text{ber.}}$. Die

¹⁾ P. WULFF u. SUBODH KUMAR MAJUMDAR, Z. phys. Chem. (B) **31** (1936), 319.

Abweichungen von der Wirklichkeit betragen +0,08 und -0,10%. Von MOREY und MERWIN einerseits¹⁾ von E. JENCKEL andererseits²⁾ ist gezeigt worden, daß außer $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ auch die saueren Borate $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ und $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ im kristallisierten Zustande bestehen. Raumchemisch machen sich in den Gläsern diese Stoffe keineswegs geltend; die Verhältnisse liegen somit einfacher als bei den Natron-Kieselgläsern. Das Molvolumen reinen glasigen Borsäureanhydrids ist nach WULFF und MAJUMDAR 38,43 (bei langsamer Kühlung) bzw. 38,81 (bei schneller Kühlung). Das besagt, die Raumbeanspruchung von B_2O_3 in Natron-Borsäuregläsern (36,91) ist merklich kleiner als die der freien Borsäure. Bei den Kieselgläsern haben wir mit dem Volumen des reinen Kieselglases gerechnet und in sauren Gläsern einen nur kleinen Kontraktionseffekt gefunden. Hier liegt offenbar ein solcher deutlich vor,

¹⁾ G. W. MOREY u. H. E. MERWIN, Journ. Am. chem. Soc. 58 (1936), 2248.

²⁾ E. JENCKEL, Z. anorg.
u. allg. Chem. 227 (1936), 214.

Tabelle 12
Molvolumina, Molrefraktionen und Brechungsindeces von $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ -Gläsern
P. WULFF u. S. K. MAJUMDAR, Z. Phys. Chem. B) **31** (1936), 319

wie dies auch WULFF und MAJUMDAR auf Grund ihrer Ableitung angeben.

Für die Molrefraktion von $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ finden wir 14,635 und von B_2O_3 aus den Gläsern 17,467; reines glasiges Borsäure-anhydrid besitzt nach WULFF und MAJUMDAR die nur wenig höhere Molrefraktion 17,63. Der Unterschied ist kleiner als bei den Molräumen, liegt aber im selben Sinne; bei den Silikaten unterscheiden sich die betreffenden Werte sehr viel weniger bzw. praktisch gar nicht. Wir sehen von einer weiteren Unterteilung dieser Refraktionswerte einstweilen ab und stellen die ausgezeichnete Übereinstimmung der hiermit berechneten Werte mit dem Befund ($\Delta \% + 0,06$ bzw. $- 0,07$) fest. Nach dem Vorhergegangenen ist zwangsläufig, daß die Übereinstimmung bei den Brechungsindizes noch vollkommener wird.

Bemerkung über Natron-Borosilikatgläser. Die Teilsysteme $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ sind raumchemisch bekannt; ebenso wie das Gesamtsystem nach GOODING und TURNER¹⁾. Das Teilsystem $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ zeigt eine geringfügige, unter 1% liegende Kontraktion, aber das Gesamtsystem eine große. Man müßte zur Berechnung der Raumbeanspruchung dieser Gläser mehrere empirische Konstanten einführen. Beispielsweise findet man solche, wenn man das B_2O_3 -Volumen aus den Gläsern durch Einsetzen der Teilbeträge für $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und SiO_2 errechnet; bei Kieselüberschuß beträgt dieses B_2O_3 -Rauminkrement 24; ohne Kieselüberschuß 28. Es bedeutet das keinen Fortschritt gegen früher²⁾. Zweifellos gibt das Zusammentreffen von Metalloxyd, SiO_2 und B_2O_3 zur Bildung komplexer Borosilikate Anlaß³⁾; aber über die Chemie und Physik isolierter Verbindungen dieser Art wissen wir sehr wenig⁴⁾.

IV. Zur Frage der Konstitution der Gläser

Die Refraktion gibt im Idealfalle den sog. „wahren Raum“ der Partikel; das Molvolumen gibt den Raum, in dem die Partikel sich befinden. Es fragt sich, wie die neuen Erkenntnisse bei Gläsern: „In einfachen Fällen strenge Additivität von Refraktionsinkrementen; geringe Abweichungen von der Volumenadditivität beim Vergleiche

¹⁾ E. J. GOODING u. W. E. S. TURNER, Journ. Soc. Glass Techn. 18 (1934), 32.

²⁾ W. BILTZ u. FR. WEIBKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 203 (1932), 360.

³⁾ Vgl. dazu u. a. W. BÜSSEM u. W. WEYL, Naturwiss. 1936, 327.

⁴⁾ Über definierte Kalkborosilikate berichten E. P. FLINT u. L. S. WELLS, Bur. Standards Journ. Res. 17 (1936), 727.

mit Präzisionsmessungen“ mit den derzeitigen Anschauungen über die Konstitution der Gläser vereinbar sind. Man kann diese Anschauungen mit zwei Schlagworten kennzeichnen: Kristallit- bzw. Verbindungstheorie einerseits, Netzwerktheorie andererseits.

§ 1. Für das Vorhandensein bestimmter Zuordnungen bzw. Verbindungen oder Kristallite in Gläsern spricht u. a.¹⁾ folgendes: Vorhandensein von Kristallkeimen als Vorbedingung der Entglasung (TAMMANN); Entstehung derselben definierten Kieselhydrate aus Gläsern, wie man sie bei der Zersetzung der betreffenden kristallisierten Stoffe findet (W. BILTZ und E. RAHLFS); der praktische Erfolg der stofflichen Unterteilung bei der Berechnung der Glasvolumina (W. BILTZ und FR. WEIBKE); Ergebnisse der Messung von Leitfähigkeit und Verdampfungsgeschwindigkeit [PRESTON und TURNER²⁾]; der röntgenographische Befund RANDALL's und insbesondere von VALENKOV und PORAY-KOSHITZ³⁾. Andererseits fand durch die röntgenographischen Ergebnisse von WARREN die Netzwerktheorie von ZACHARIASEN eine Verifizierung. Als weitgehend gesichert dürfen wir das Vorhandensein von SiO_4 -Tetraedern (bzw. BO_3 -Dreiecken) in den Gläsern betrachten, so, wie sie in Kristallen vorliegen. Der Unterschied gegenüber den Kristallen besteht nach ZACHARIASEN-WARREN darin, daß diese Gruppen ein aperiodisches und unsymmetrisches Netzwerk bilden. Wesentlich für alles folgende ist der Unterschied, daß diese Gruppen in reinem Kieselglas unter Ausgleich der Ladungen von Zentralpartikel und Sauerstoff ein neutrales Netzwerk bilden, in einem Silikatglase aber nicht; in diesen ist das Netzwerk, in das die Kationen eingelagert sind, als Anion zu betrachten. Diese negative Überschußladung kann zustande kommen durch Ersatz von Si durch Al oder durch eine verschiedene Sauerstoffbindung: $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\dots$, im neutralen Netzwerk; $(\dots\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O})^{1-}/\text{M}^{1+}$ im Silikatnetzwerk. Im letzten Falle hat man zwei Sauerstoffarten zu unterscheiden [WARREN⁴⁾], die man

¹⁾ Es ist nicht beabsichtigt, hier eine auch nur annähernd vollständige Literaturübersicht zu geben.

²⁾ Sammelberichte E. PRESTON, W. E. S. TURNER, Journ. Am. Ceram. Soc. 17 (1934), 26; Journ. Soc. Glass Techn. 20 (1936), 144; vgl. jedoch die Erörterung mit G. W. MOREY, Journ. Am. Ceram. Soc. 17 (1934), 315; 18 (1935), 170, 173.

³⁾ Vgl. über die Röntgenographie der Gläser den zusammenfassenden Bericht von E. SCHIEBOLD, Glastechn. Ber. 15 (1937), 231.

⁴⁾ B. E. WARREN u. A. D. LORING, Journ. Am. Ceram. Soc. 18 (1935), 269.

vielleicht passend „Gerüstsauerstoff“ und „anionischen Sauerstoff“ nennt.

Man kann diesem Unterschied aus dem Wege gehen, wenn man sich die negative Ladung nicht lokalisiert vorstellt, sondern über das gesamte Kieselgerüst verteilt; aber diese Vorstellung hat ihre Schwierigkeiten und bedeutet zumal für die raumchemischen Fragen nur einen Formalismus.

Der Aufbau aus SiO_4 -Tetraedern ohne oder mit eingebauten Kationen gilt für Kristalle ebenso wie für Glas; der Unterschied der Kristallittheorie und der Netzwerktheorie wäre also der, daß die Isotropie im ersten Falle durch völlige Unordnung in der Mischung der Kristallite, im zweiten Falle durch Fehlen von Periodizität und Symmetrie des Gesamtnetzwerkes zustande kommt. Ein Silikatglas mit Kieselüberschuß hätte man sich im zweiten Falle als ein aperiodisches und unsymmetrisches SiO_4 -Netzwerk vorzustellen, das an einigen Stellen Metallkationen eingelagert enthält. Ob man für diese Stellen von einer „Verbindung“ sprechen will, wird dann schon einigermaßen subtil; eine „Bindung“ besteht jedenfalls.

§ 2. Das Refraktionsinkrement des Sauerstoffes ist in hohem Maße mit der Art des Partners veränderlich. Dies wird u. a. belegt durch die Ergebnisse von FAJANS und JOOS¹⁾ und es folgt auch aus dem hier vorliegenden Versuchsmaterial. Wir benutzen dazu die nach LORENZ-LORENTZ sich ergebenden Inkremente aus den Oxyden, die bisher nach GLADSTONE abgehandelt waren. Die Inkremente für Si^{4+} , Al^{3+} und B^{3+} dürften als sehr klein zu betrachten sein und werden im folgenden gegenüber den Sauerstoff-Refraktionsinkrementen vernachlässigt²⁾.

Sauerstoff-Refraktionsinkrement gegenüber verschiedenen Partnern

Ableitung aus	Part-ner	O-Refraktions-inkrement	Ionenradius des Partners		
$\text{B}_2\text{O}_3 = 10,5$	B	3,5	0,22	B 3,5	C i. M. 1,8
$\text{SiO}_2 = 7,4$	Si	3,7	0,39	Al 4,1	Si 3,7
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,3$	Al	4,1	0,57		

Das Sauerstoff-Refraktionsinkrement wächst danach mit der Größe des Partners und sinkt mit der positiven Ladung desselben, wie das zu erwarten steht. Wo sich das Sauerstoff-Refraktions-

¹⁾ K. FAJANS u. G. JOOS, Z. Physik **23** (1924), 29, 30, 37. Gegenüber mehrwertigen, kleinen positiven Partnern beträgt das Inkrement 3–4; für das freie Gasion O^{2-} ist es 6,95; in organischer Bindung 1,5–2,2.

²⁾ Vgl. K. FAJANS u. G. JOOS, Z. Physik **23** (1924), 27; K. FAJANS, Z. Elektrochem. **34** (1928), 510; P. WULFF u. S. K. MAJUMDAR, Z. phys. Chem. (B) **31** (1936), 336.

inkrement als konstant erweist, dürfen wir somit in diesem Umstande einen empfindlichen Hinweis auf eine Gleichheit des Zustandes (Größe und Polarisation) der Sauerstoffpartikel erblicken.

§ 3. Die refraktometrische Konstanz der Partikel einfacher Gläser gewinnt mit dem letzten Satze eine besondere Bedeutung zur Beurteilung der Partikelzustände in diesen Gläsern. In der ersten Zeile der oberen Hälfte (I) der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Molrefraktionen der beiden Natrium- und der beiden Kaliumsilikate subtrahiert und die Differenzen auf jeweils 1 Sauerstoffpartikel bezogen.

Refraktionsinkremeante (LORENZ-LORENTZ) des Sauerstoffs in einfachen Gläsern, verglichen mit den Sauerstoffrauminkrementen in ebendiesen Gläsern¹⁾

	Abgeleitet aus	SiO ₂ -Glas	Na ₂ Si ₂ O ₅ — Na ₂ SiO ₃	K ₂ Si ₄ O ₉ — K ₂ Si ₂ O ₅
I	Refraktionsinkrement für O	3,72	3,68	3,71
			Gerüstsauerstoff	
II	Rauminkrement für O . .	13,63	12,86	13,19
	Abgeleitet aus	Na ₂ O ₂ [Si ₂ O ₃]; Na ₂ O ₂ [SiO]	K ₂ O ₂ [Si ₄ O ₇]; K ₂ O ₂ [Si ₂ O ₃]	
	Refraktionsinkrement f. O	4,81	4,84	5,03
		Sauerstoff in Na-Bindung		Sauerstoff in K-Bindung
	Rauminkrement für O . .	9,7	10,7	6,0
				6,9

Diese Werte sind unter sich und mit dem Sauerstoffinkrement des Kieselglases so weit gleich, daß die Abweichung vom Mittelwerte unter 1% liegt. Nach dem röntgenographischen Modell sind diese zustandsgleichen Sauerstoffpartikel aber sämtlich Gerüstsauerstoffpartikel. In den Formeln der unteren Hälfte (II) der Zusammenstellung sind die Gerüstsauerstoffpartikel samt dem zugehörigen Silicium in eckige Klammern geschlossen. Nachdem sich sämtliche Gerüstsauerstoffpartikel von K₂O₂[Si₄O₇] bis Na₂O₂[SiO] als refraktometrisch gleichwertig erwiesen haben, bedeutet es nur

1) Der Ableitung liegen folgende Werte zugrunde:

	Refraktion und Volumina für volle Moleküle		Refraktions- inkremeante	Rauminkremente
SiO ₂ -Glas	7,447	27,25	K. FAJANS, Z. phys. Chem. (B) 24 (1934), 118	W. BILTZ, Raum- chemie der festen Stoffe
Na ₂ Si ₂ O ₅	21,723	73,20		
Na ₂ SiO ₃	14,355	47,48		
K ₂ Si ₄ O ₉	40,637	139,35	Si ⁴⁺ ~ 0	~ 0
K ₂ Si ₂ O ₅	25,818	86,64	Na ¹⁺ 0,47 ₅	6,0
			K ¹⁺ 2,25 ₅	16

einen kleinen Schritt, auch die im Metasilikatgerüst vorhandenen Sauerstoffpartikel diesen zuzuzählen. Geschieht dies, so ergibt die Subtraktion sämtlicher Gerüstsauerstoffinkremente und sämtlicher Alkaliionen-Inkremente¹⁾ die Refraktionsinkremente des „anionischen Sauerstoffes“, d. h. derjenigen Sauerstoffpartikel, die die elektro-chemische Verknüpfung der Kationen mit dem Silikatsauerstoff-gerüst vermitteln. Diese anionischen Sauerstoffinkremente sind für das gleiche Alkaliion unter sich gleich, aber sie sind größer als das Refraktionsinkrement des Gerüstsauerstoffes. Beides ist sinnvoll; dem gleichen Partner gegenüber erweist sich auch hier das Sauerstoff-Refraktionsinkrement als unveränderlich; aber gegenüber einem Partner mit niedriger Ladung (Na^{1+}) ist es größer als gegenüber einem solchen mit hoher Ladung (Si^{4+}), und einem kleinen Partner (Na^{1+}) gegenüber kleiner als gegenüber einem größeren, gleichgeladenen Partner (K^{1+}). Hiernach ist der einfache refraktometrische Befund durchaus in Übereinstimmung mit unserem Modell, wobei nur noch darauf hingewiesen zu werden braucht, daß die soeben vorgenommene Unterteilung im Grunde nichts anderes bedeutet, als unser durch eine reiche Empirie als zutreffend erwiesener Ansatz zur Berechnung der Refraktion der Gläser. Denn offenbar bedeutet diese Unterteilung, daß wir die Molrefraktion eines Glases aus dem Inkrement des Gerüstsauerstoffes, des Gerüstsiliciums, des Kations und des anionischen Sauerstoffes aufbauen können. Die beiden zuerst genannten Beträge waren früher im SiO_2 -Refraktions-inkrement, die zuletzt genannten im Metalloxyd-Refraktionsinkrement zusammengefaßt, wobei es nur formal ist, ob man die Gruppe „ Na_2O “ oder zweimal die Gruppe „ $\left(\text{Na} \frac{\text{O}}{2}\right)$ “ einsetzt.

§ 3. In der letzten Zeile der oberen Hälfte (I) unserer Zusammenstellung in § 2 sind die Sauerstoff-Rauminkremente in entsprechender Weise ermittelt. Die Rauminkremente für den Kieselglasgerüstsauerstoff und für den Silikatgerüstsauerstoff ergeben sich zwar als ähnlich, aber doch um etwa 3% vom Mittel abweichend. Führt man in der unteren Hälfte (II) der Tabelle die Herleitung der Raumbeanspruchung des anionischen Sauerstoffes unter Benutzung der Rauminkremente für Na^{1+} und K^{1+} durch, so findet man zusammengehörige Wertepaare, die sich aber um 10% unterscheiden. Zudem ist die Raumbeanspruchung dieses Sauerstoffes kleiner als die des Gerüstsauerstoffes. Das letztere ist nur ein anderer Ausdruck für

¹⁾ Fußnote S. 283.

das, was wir früher als eine Kontraktion des Silikates gegenüber dem Kieselglas bezeichneten; die Inkonstanz der besagten Inkremente ist ein anderer Ausdruck für unsere alte Erfahrung, daß man für die Raumberechnung der Gläser besondere Raumbeanspruchungszahlen für Kieselglas und für die einzelnen Silikate einzusetzen hat. Die Refraktometrie zeigte, daß der „wahre Raum“ der Partikel in vergleichbaren Fällen der gleiche blieb. Wenn im Gegensatz dazu der Raum, in dem die Partikel sich befinden, individuell ist, so kann das nur an einem „Packungseffekt“ liegen. In der Raumchemie der festen Stoffe (drittes Buch, Kapitel III, S. 312ff.) sind zahlreiche Fälle erörtert, in denen die Packungsart den beanspruchten Raum bestimmt oder mitbestimmt. Im Extremfalle verschwindet räumlich ein Kation, wenn die Lücken zwischen den zugehörigen Anionen genügend Spielraum lassen; in anderen Fällen trägt ein Kation zu einer gewissen Aufweitung des Anionengerüstes bei; wieder in anderen macht es sein volles Volumen geltend. Im Sinne dieses letzten Schemas haben wir bisher die Raumchemie der Silikate und auch der Gläser ausgewertet, d. h. wir haben die Volumina als Summen der Ioneninkremente dargestellt. Diese Auffassung scheint aber der Wirklichkeit weniger zu entsprechen als die andere, nach der das Kation den vorhandenen Raum im Silikatgerüst mehr oder weniger vollständig ausfüllt. Das Silikat erscheint gegenüber dem Kieselglas „dichter“, nicht weil das Kieselgerüst sich zusammenzieht, sondern weil der Raum, den das Gerüst bietet, vollkommener ausgenutzt wird; nicht um eine Verdichtung des Gerüstes, sondern um eine dichtere Besetzung der Gerüstlücken handelt es sich. Um dies ziffernmäßig zu zeigen, berechneten K. MEISEL und W. BILTZ die Packungsdichte so, wie sie das an der zitierten Stelle der „Raumchemie“ getan haben, nach dem Ansatz:

$$\text{Packungsdichte} = \frac{100 \cdot \Sigma \text{Kugelvolumina i. \AA}}{\text{MV} \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}}.$$

Da es sich hier nur um einen Vergleich ähnlicher Stoffe handelt, kann man eine Vernachlässigung der Beeinflussung der Kugelradien¹⁾

¹⁾ Benutzt wurden die für KZ = 6 geltenden Ionenradien nach GOLDSCHMIDT; für B³⁺ wurde das Mittel der von PAULING und ZACHARIASEN gegebenen Werte benutzt:

Si ⁴⁺ 0,39	Li ¹⁺ 0,78	Ca ²⁺ 1,06
B ³⁺ 0,22	Na ¹⁺ 0,98	O ²⁻ 1,32
Al ³⁺ 0,57	K ¹⁺ 1,33	

Wegen der Vernachlässigung der KZ sind die Zahlenwerte für Gläser den Werten der Tabelle 46 der „Raumchemie“ nicht vergleichbar.

durch die Koordination in Kauf nehmen. In der folgenden Zusammensetzung finden sich die Molvolumina, die Packungsdichten und zum Vergleich die Sauerstoff-Rauminkremente, die übrig bleiben, wenn man die Molvolumina um die Rauminkremente der Kationen vermindert.

Packungsdichte in glasigen Silikaten

	Molvolumina	Packungsdichte	O-Volumen subtrakt. ber.
SiO_2	27,25	43	13,6
Li_2SiO_3	34,6	58 ↑	11,0
CaSiO_3	40,0	52 ↑	11,2
Na_2SiO_3	47,48	47,2 ↑	11,5 ↓
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	73,20	46,7 ↑	12,0 ↓
$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	86,64	47,7 ↑	10,9 ↓
$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	139,4	46,6 ↑	11,9 ↓
B_2O_3	36,91	48	12,3
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	84,69	54	10,2

Das Hauptergebnis ist augenscheinlich: Die Packungsdichten sämtlicher Silikate sind größer als die Packungsdichte des Kieselglases. Dementsprechend ist die scheinbare Raumbeanspruchung des Sauerstoffes in allen Silikaten kleiner als im Kieselglase. Dieser als Kontraktion beschriebene Effekt ist nach der vorliegenden Deutung die Folge einer besseren Packungsökonomie. Eben das, was für Kieselgläser zutrifft, gilt auch für Borsäure-Natrongläser. Im einzelnen kann man unter den Silikatgläsern Feinheiten des Packungseffektes feststellen. Kleine Kationenvolumina ($2\text{Li}^{1+} = 1,5$; $\text{Ca}^{2+} = 6,5$) verschwinden offenbar völlig im Kieselgerüst; größere ($2\text{Na}^{1+} = 13,0$; $2\text{K}^{1+} = 32$) nur zum Teil. So ist es verständlich, daß der Packungseffekt am deutlichsten bei den Silikaten mit kleinen Kationen wird und daß er antibat dem Effekt der scheinbaren Kontraktion der Sauerstoffvolumina geht. Notwendigerweise erreicht der Packungseffekt über ein gewisses Maß der Ausfüllung bzw. Dehnung des Silikatgerüstes hinaus seine Grenze und er wird, abgesehen von individuellen Schwankungen, bei den Natrium- und Kaliumsilikaten ziemlich konstant. Wir sehen zur Zeit in dem Packungseffekte den grundsätzlichen Unterschied erklärt, den bei der raumchemischen Berechnung der Gläser der Gehalt an SiO_2 -Glas und der Gehalt an Silikat bewirkt, ein Unterschied, der offenbar wegfallen muß, sobald man in den Refraktionswerten ein Maß für den wahren Raum der Partikel besitzt und benutzt.

Die Abhandlung der Gesamtraumchemie der Silikate und anderer sauerstoffhaltiger Verbindungen im vorstehenden Sinne erscheint uns eine nötige Aufgabe. Allerdings braucht man dazu eine Kenntnis der Molrefraktionen, die über das bisherige weit hinausgeht. Deren Beschaffung wäre für isotrope Kristalle wohl möglich, bedeutete aber eine große Arbeit.

§ 4. Unsere Ausführungen in § 2 und 3 waren unabhängig davon, ob man die Kristallittheorie oder die Netzwerktheorie bevorzugt. Nun hatte der raumchemische Vergleich mit Präzisionsmessungen aber ergeben, daß man zur Berechnung mit den für die Silikate im Glas abgeleiteten Rauminkrementen allein nicht immer völlig auskommt; es war das unter dem Stichwort „Kieselsäureeffekt“ beschrieben. Eine Beeinflussung eines Kieselgerüstes eines Kristalliten durch die Nachbarschaft eines zweiten Kristalliten mit einem Silikatgerüst wäre schwer denkbar. Sehr viel weniger unwahrscheinlich ist es aber, daß ein Kieselgerüst, das an gewissen Stellen durch Ladung und Kationeneinlagerung zu einem Silikatgerüst geworden ist, in der Nachbarschaft jener Stellen beeinflußt wird, etwa derart, daß dort befindliche Lockerstellen schrumpfen, die Gesamtbesetzung also dichter wird. Die Beträge, um die es sich bei dem Kieselsäureeffekt handelt, sind ja nicht wesentlich größer als 1%. Andererseits wäre die Kristallittheorie am einfachsten mit der Raumadditivität der basischeren Gläser vereinbar, und so kommen wir zu der Vorstellung, daß möglicherweise beide Anschauungen, die an und für sich ja keinerlei schroffe Gegensätze mehr zeigen, zuständig sind: die Netzwerktheorie für die Kieselgläser ohne oder mit nur geringem Gehalt an Basen; die Kristallittheorie, die eine Entmischung dieses Netzwerkes in homogene aber regellos gelagerte Kristallite vorsieht, für die an Basen reicheren Gläser; diese sind es, die vornehmlich zur Entglasung neigen.

Zusammenfassung

1. Die Molrefraktion einfacher Gläser ist eine eindeutig und streng additive Größe.
2. Die Berechnung der Molrefraktion von Gläsern aus Oxyd-Refraktionsinkrementen läßt sich, sofern Präzisionsmessungen vorliegen, mit folgenden Fehlern durchführen:

$$\begin{array}{ll} \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2\text{-Gläser} + 0,10\% & \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Gläser} + 0,06\% \\ - 0,15\% & - 0,07\% \end{array}$$

$\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Gläser + 0,08%
 — 0,12%
 bzw. + 0,08%
 — 0,22%

$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläser + 0,06%
 — 0,07%

3. Die Berechnung der Brechungsindices aus Zusammensetzung und Dichten einfacher Gläser läßt sich über die additive Molrefraktion mit einer Genauigkeit von einigen Hundertstel Prozenten ausführen.

4. Raumberechnungen lassen bei einfachen Gläsern mit Kieselüberschuß gegenüber Präzisionsmessungen Abweichungen bis etwa 1% erkennen.

5. Die Theorie des Glaszustandes (Gerüst aus SiO_4 -Tetraedern, zum Teil örtlich negativ aufgeladen und daselbst durch Einbau von Kationen neutralisiert; Isotropie bedingt entweder durch regellose Häufung von Kristalliten vorbeschriebener Konstitution oder bedingt durch Aperiodizität und Asymmetrie des Kieselgerüstes) steht im Einklang mit der Additivität der Molrefraktionen. Sie kann in Einklang mit dem raumchemischen Befund gebracht werden, wenn man die hier auftretenden Sondereffekte nicht als „Kontraktionseffekte“, sondern als „Packungseffekte“ deutet.

Fräulein R. E. DOHRN danken wir für die Hilfe bei den sehr umfangreichen Rechnungen, die diese Arbeit erforderte.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1937.